BAND XX

Printed in Austria

NEUE FOLGE

BAND XIV

1. Heft

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL †**, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, O. Dafert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Egeriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, W. Geilmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Paris, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Pribram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich Sas-Madrid, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-München, H. Schmalfuss-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Praha, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Wintersteln-Istanbul, O. Winterstelner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

P. Wenger, Ch. Cimerman et C. J. Rzymowska: Contribution à l'étude microanalitique du Potassium. (Mit 3 Textabbildungen u. 7 Tabellen) 1

A. Mayrhofer u. A. Wasitzky: Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in pflanzlichem u. tierischem Material. (Mit 2 Textabb. u. 4 Tabellen) 29

E. J. King and J. L. Watson: Salts of Silico-Molybdic Acid with Organic Bases: the Gravimetric Determination of Small Amounts of Silica as Pyramidon-Silico-molybdate. (Mit 1 Textabb. u. 2 Tab.) . . 49

J. V. Dubský und E. Krametz: Mikronachweis von Beryllium mit Alkannin u. Naphthazarin 57

H. Lieb u. A. Soltys: Absorptionsapparate nach Pregl zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffs u. Wasserstoffs. (Mit 1 Tabelle) . 59

S. Augusti: Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. IV. Colori rossi, bruni e neri. (Mit 3 Tab.) 65

F. Alten, B. Wandrowsky u. E. Knippenberg: Eine nephelometrische Kupferbestimmung mit Salicylaldoxim in bleifreien Substanzen. (Mit 1 Textabb. u. 8 Tab.) . 77

L. Rosenthaler: Farbige u. gefärbte Kristallfällungen 85

H. Minibeck u. N. Neumann: Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Blute. (Mit 3 Tabellen) 91

H. Kaunitz: Über die Veraschung von organischem Material mit Salpetersäure. (Mit 3 Textabbildungen) 104

A. Soltys: Die mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff. (Mit 3 Textabbildungen u. 2 Tabellen) 107

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens:

B. L. Clarke and H. W. Hermance: Microanalytical Notes II. An Improved Form of Apparatus for the Microelectrolysis of Large Volumes of Solution. (Mit 1 Textabbildung und 1 Tabelle) 126

Sammelreferat:

Ch. Cimerman u. C. J. Rzymowska: Mikro-Bestimmungen des Kaliums 129

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc. 144

Ausbildung für mikrochemische Arbeiten . . 145

Bücherschau 148

Varia . . . (E. Haim: In eigener Sache, I—IV) 152

Mit 14 Textabbildungen und 31 Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1936

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

BAND XX NEUE FOLGE 1936

Printed in Austria

Band XIV

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

A. BENEDETTI-PICHLER, New York / **F. EMICH**, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **H. LIEB**, Graz

J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, **H. Alber**-New York, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Egriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **F. L. Hahn**-Quito, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann**-Meran, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **C. J. van Nieuwenburg**-Delft, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich-Sas**-Madrid, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Jena, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Mit 62 Abbildungen im Text
und 43 Tabellen

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1936

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung vorbehalten.

INHALTSVERZEICHNIS.

A. ORIGINALABHANDLUNGEN.

Seite

ALTEN, F., B. WANDROWSKY und E. KNIPPENBERG, Eine nephelometrische Kupferbestimmung mit Salicylaldoxim in bleifreien Substanzen . 77

AUGUSTI, S., Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. IV. Colori rossi, bruni e neri 65

BECK, G., Mikrochemischer Nachweis von Gallium mit Morin 194

CIMERMAN, CH., siehe WENGER, P., CH. CIMERMAN et C. J. RZYMOWSKA.

DUBSKÝ, J. V. und E. KRAMETZ, Mikronachweis von Beryllium mit Alkannin und Naphthazarin 57

FEIGL, F., Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen 198

HAHN, F. L., Qualitative Reaktion auf Bromate 236

HAHN, F. L., Ein neues Prinzip der Absorption von Gasen und Dämpfen. Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide 239

HARTNER, F. und E. SCHLEISS, Über die Bestimmung des Glutathions in biologischem Material 163

KAUNITZ, H., Über die Veraschung von organischem Material mit Salpetersäure 104

KING, E. J. and J. L. WATSON, Salts of Silico-Molybdic Acid with Organic Bases: the Gravimetric Determination of Small Amounts of Silica as Pyramidon-Silico-molybdate 49

KNIPPENBERG, E., siehe ALTEN, F., B. WANDROWSKY und E. KNIPPENBERG.

KOMAROWSKÝ, A. S., Zur Abhandlung von B. A. SILBERMINTZ und K. P. FLORENZKI über Vanadiumbestimmung im Felde 161

KORENMAN, I. M., und SCH. SCH. MESSONSHNIK, Über die Mikroreaktionen auf Blei 189

KORENMAN, I. M., Eine empfindliche Reaktion auf Chlorate, Bromate und Sulfite 225

KORN, W., siehe MAYRHOFER, A. und A. WASITZKY.

KRAMETZ, E., siehe DUBSKÝ, J. V. und E. KRAMETZ.

KRUMHOLZ, P., Objektive Mikrophotometrie 227

Seite

KUHLBERG, L., Über die Einwirkung von Kupfersalzen auf Benzidin in Anwesenheit von Halogeniden und Rhodaniden und über einen neuen empfindlichen Nachweis von Kupfer 153
KUHLBERG, L., Zur Aufklärung des Mechanismus der Benzidin-Reaktion auf Chrom 244
KÜHNEL HAGEN, S., Über den Nachweis kleiner Mengen Platin in Mineralien, Legierungen, Abfällen etc. Abtrennen und Konzentrieren des Platins durch Mitreißen mit ausgefälltem Tellur 180
LIEB, H. und A. SOLTYS, Absorptionsapparate nach PREGL zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 59
LINDNER, J., Nachtrag zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse. Über die maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure 209
MAYRHOFER, A. und A. WASITZKY, Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in pflanzlichem und tierischem Material 29
MESSONSHNIK, SCH. SCH., siehe KORENMAN, I. M. und SCH. SCH. MESSONSHNIK.
MINIBECK, H. und N. NEUMANN, Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Blute 91
NEUMANN, N., siehe MINIBECK, H. und N. NEUMANN.
ROSENTHALER, L., Farbige und gefärbte Kristallfällungen 85
RZYMOWSKA, C. J., siehe WENGER, P., CH. CIMERMAN et C. J. RZYMOWSKA.
SCHLEISS, E., siehe HARTNER, F. und E. SCHLEISS.
SCHOKLITSCH, K., Beiträge zur Mikrosilikatanalyse II. Bestimmung von Eisen, Aluminium, Magnesium, Calcium, Titan und Mangan (vorläufige Mitteilung) 247
SOLTYS, A., Die mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach L. TSCHUGAEFF und TH. ZEREWITINOFF 107
SOLTYS, A., siehe LIEB, H. und A. SOLTYS.
WANDROWSKY, B., siehe ALTEN, F., B. WANDROWSKY und E. KNIPPENBERG.
WASITZKY, A., siehe MAYRHOFER, A. und A. WASITZKY.
WATSON, J. L., siehe KING, E. J. and J. L. WATSON.
WENGER, P., CH. CIMERMAN et C. J. RZYMOWSKA, Contribution à l'étude microanalytique du Potassium 1

B. NEUERUNGEN AUF DEM GEBIETE DES MIKROCHEMISCHEN APPARATEWESENS.

CLARKE, B. L. and H. W. HERMANCE, Microanalytical Notes II. An Improved Form of Apparatus for the Microelectrolysis of Large Volumes of Solution 126
HERMANCE, H. W., siehe CLARKE, B. L. and H. W. HERMANCE.

Seite

C. SAMMELREFERATE.

CIMERMAN, CH. und C. J. RZYMOWSKA, Mikro-Bestimmungen des Kaliums 129
GORBACH, G., Die Mikrowaage 254
RZYMOWSKA, C. J., siehe CH. CIMERMAN und C. J. RZYMOWSKA.

D. MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTS ETC. 144, 337

E. AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN 145, 343

F. BÜCHERSCHAU 148, 346

G. VARIA 152, 351

Beiheft:

LITERATURNACHWEIS MIKROCHEMISCHER ARBEITEN

ERSCHEINUNGEN DES JAHRES 1935

ZWEITER TEIL

SACHREGISTER.

MIKROCHEMIE, BAND XX (1936).

(Die *kursiv* gedruckten Schlagwörter betreffen Referate.)

Seite

Absorption von Gasen und Dämpfen, Ein neues Prinzip der Absorption von Gasen und Dämpfen. — Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide (F. L. Hahn) 239

Aktiver Wasserstoff, Die mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff (A. Soltys) 107

Aluminium, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse II (K. Schoklitsch) . . 247

Aluminiumoxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . 203

Antimonoxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . . 207

Benzidin, Über die Einwirkung von Kupfersalzen auf Benzidin in Anwesenheit von Halogeniden und Rhodaniden und über einen neuen empfindlichen Nachweis auf Kupfer (L. Kuhlberg) 153

Beryllium, Mikronachweis von Beryllium mit Alkannin und Naphthazarin (J. V. Dubský und E. Krametz) 57

Biochemie, Biochemisches Praktikum (A. Bertho und W. Graßmann) 349

Blei, Über die Mikroreaktionen auf Blei (J. M. Korenman und Sch. Sch. Messonshnik) 189

Bleioxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 205

Bromat, Eine empfindliche Reaktion auf Chlorate, Bromate und Sulfite (I. M. Korenman) 225

Bromat, Qualitative Reaktion auf Bromate (F. L. Hahn) 236

Seite

Bromid, Ein neues Prinzip der Absorption von Gasen und Dämpfen. — Bestimmung kleinster Mengen flüchtiger Bromide (F. L. Hahn) . . 239
Calcium, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse II (K. Schoklitsch) . . . 247
Chlorat, Eine empfindliche Reaktion auf Chlorate, Bromate und Sulfite (I. M. Korenman) 225
Chrom, Zur Aufklärung des Mechanismus der Benzidinreaktion auf Chrom (L. Kuhlberg) 244
Chromchlorid, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . . 204
Chromoxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 204
Eisen, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. (K. Schoklitsch) . . . 247
Eisenoxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 203
Elektronentheorie, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen (H. Robinson, übersetzt von M. Wreschner) 346
Färberkalender, Deutscher Färberkalender für das Jahr 1936 . . . 151
Fluor, Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in pflanzlichem und tierischem Material (A. Mayrhofer und A. Wasitzky, unter Mitarbeit von W. Korn) 29
Fluorid, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 207
Gallensäure, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D (H. Lettré und H. H. Inhoffen) 347
Gallium, Mikrochemischer Nachweis von Gallium mit Morin (G. Beck) . 194
Glutathion, Über die Bestimmung des Glutathions in biologischem Material (F. Hartner und E. Schleiß) 163
Herzgifte, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D (H. Lettré und H. H. Inhoffen) 347
Hippursäure, Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Blute (H. Minibeck und N. Neumann) 91
Hormone, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D (H. Lettré und H. H. Inhoffen) 347
Kalium, Contribution à l'étude microanalytique du Potassium (P. Wenger, Ch. Cimerman et C. J. Rzymowska) 1
Kalium, Mikro-Bestimmungen des Kaliums. Sammelreferat. (Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska) 129
Kohlensäure, Nachtrag zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse. Über die maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure. (J. Lindner) 209

Seite

Kohlenstoff und Wasserstoff, Absorptionsapparate nach Pregl zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes (H. Lieb und A. Soltys) 59

Kohlenstoff und Wasserstoff, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse (J. Lindner) 148

Korrosion, Die Korrosion unter Berücksichtigung des Materialschutzes. Bd. I: Allgem. und theoretischer Teil. (O. Kröhnke, E. Maaß und W. Beck) 346

Kristallfällungen, Farbige und gefärbte Kristallfällungen (L. Rosenthaler) 85

Kunstspinnfaser, Zellwolle, Kunstspinnfasern; ihre Herstellung, Verarbeitung und Verwertung (H. G. Bodenbender) 150

Kupfer, Eine neue nephelometrische Kupferbestimmung mit Salicylaldoxim in bleifreien Substanzen (F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg) 77

Kupfer, Über die Einwirkung von Kupfersalzen auf Benzidin in Anwesenheit von Halogeniden und Rhodaniden und über einen empfindlichen Nachweis von Kupfer (L. Kuhlberg) 153

Magnesium, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. (K. Schoklitsch) . 247

Mangan, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. (K. Schoklitsch) . . 247

Manganoxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . . 205

Metazinnsäure, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . . 207

Mikroanalyse, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. (F. Pregl und H. Roth) 149

Mikroelektrolyse, Microanalytical Notes II. An Improved Form of Apparatus for the Microelectrolysis of Large Volumes of Solution. (B. L. Clarke and H. W. Hermance) 126

Mikrophotometrie, Objektive Mikrophotometrie (P. Krumholz) . . . 227

Mikrosilikatanalyse, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. (K. Schoklitsch) 247

Mikrowaage, Die Mikrowaage. Sammelreferat. (G. Gorbach) 254

Mineralfarben, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. IV. Colori rossi, bruni e neri. (S. Augusti) . . . 65

Molybdän, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 206

Organische Chemie, Lehrbuch der organischen Chemie. 20. Aufl. (A. F. Holleman) 148

Organische Chemie, Die Praxis des organischen Chemikers. 24. Aufl. (L. Gattermann und H. Wieland) 347

Photographie, und Forschung. Die Contax-Photographie in der Wissenschaft. Heft 5. (Zeiß-Ikon A.-G.) 348

Seite

Platin, Über den Nachweis kleiner Mengen Platin in Mineralien, Legierungen, Abfällen etc. Abtrennen und Konzentrieren des Platins durch Mitreißen mit ausgefälltem Tellur. (S. Kühnel Hagen) 180
Saponine. Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D (H. Lettré und H. H. Inhoffen) 347
Silberhalogenid, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . 201
Silicium, Salts of Silico-Molybdic Acid with Organic Bases: the Gravimetric Determination of Small Amounts of Silica as Pyramidon-Silico-molybdate. (E. J. King and J. L. Watson) 49
Silicium, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 206
Siliciumdioxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . 206
Sterine, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D (H. Lettré und H. H. Inhoffen) 347
Sulfat, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 199
Sulfid, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 199
Sulfit, Eine empfindliche Reaktion auf Chlorate, Bromate und Sulfite (I. M. Korenman) 225
Titan, Beiträge zur Mikrosilikatanalyse. II. (K. Schoklitsch) . . . 247
Vanadium, Zur Abhandlung von B. A. Silbermintz und K. P. Florenzki über Vanadiumbestimmungen im Felde (A. S. Komarowsky) 161
Veraschung von organischem Material, Über die Veraschung von organischem Material mit Salpetersäure (H. Kaunitz) 104
Vitamin D, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D (H. Lettré und H. H. Inhoffen) 347
Wolfram, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) 206
Wolframoxyd, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . 205
Zellwolle, Kunstspinnfasern; ihre Herstellung, Verarbeitung und Verwertung (H. G. Bodenbender) 150
Zinnphosphat, Über die Verwendung von Tüpfelreaktionen zur Identifizierung von in Säuren schwer löslichen Substanzen (F. Feigl) . . . 207

Contribution a l'étude Microanalytique du Potassium[1].

A) Microdosage gravimétrique du potassium en présence de sodium.

B) Microdosage volumétrique du potassium dans le sérum sanguin et dans le liquide céphalo-rachidien.

Par

P. Wenger, Ch. Cimerman et C. J. Rzymowska.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

(Eingelangt am 20. Januar 1936.)

Introduction.

La question du dosage du potassium et de sa séparation d'avec les métaux alcalins en particulier d'avec le sodium présentent bien des points délicats. Les méthodes ainsi que leurs variantes ont donné lieu à un grand nombre de publications.

Des résumés bibliographiques du dosage du potassium ont été publiés par A. A. Benedetti-Pichler[2] par K. Heller, F. Haurowitz et Zd. Stary[3] et par Ch. Cimerman et C. J. Rzymowska[4].

Il ressort de l'étude bibliographique que la méthode microgravimétrique de dosage du potassium à l'état de chloroplatinate est relativement peu étudiée. Nous nous sommes proposés de reprendre son étude afin d'établir un dosage microgravimétrique (de l'ordre de 0,5 mg.) du potassium seul et en présence de plus grandes quantités de sodium. Les quantités de ces deux éléments et leurs rapports ont été choisis en vue d'établir une microméthode destinée aux dosages du potassium dans des liquides biologiques et en particulier dans le sérum sanguin.

---

[1] Deux communications préliminaires ont été faites à la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève: le 16 mai et le 4 juillet 1935.

[2] Mikrochemie **4**, 22, 110 (1926).

[3] Mikrochemie **8**, 182, 185, 200 (1930).

[4] Mikrochemie **20** (en préparation).

Cette étude constitue la première partie de notre travail.

Dans la seconde partie, nous nous sommes attachés au problème de dosage du potassium dans le sérum sanguin et dans le liquide céphalo-rachidien; nous exposons une méthode volumétrique se prêtant bien aux applications cliniques et biologiques.

Première Partie.

1° Microdosage gravimétrique du potassium à l'état de chloroplatinate.

(Platichlorure de potassium: $K_2[PtCl_6]$. — Pour éviter des confusions analytiques, nous avons conservé l'ancienne nomenclature.)

Nous avons étudié la microméthode proposée par F. Emich[5] basée sur le principe de celle de R. Fresenius[6]. Elle en diffère par l'emploi de la technique microchimique et de l'alcool absolu.

En appliquant cette méthode on arrive à la conclusion qu'elle donne de bons résultats si le potassium est seul ou si le rapport de potassium-sodium ne dépasse pas 1:4. Si les quantités de sodium sont plus grandes, les résultats obtenus sont trop forts.

Nous avons exécuté un grand nombre de dosages, soit afin de préciser les meilleures conditions, soit pour examiner l'influence de la concentration de l'alcool de lavage et arriver ainsi à doser le potassium en présence de sodium en quantités plus grandes que le rapport indiqué ci-dessus.

Voici la méthode que nous avons adoptée définitivement.

a. Dosage du potassium seul:

Mode opératoire établi. 2 cc. de solution de chlorure de potassium sont introduits dans un microbecher en verre d'Iena de 52 mm. de haut sur 17 mm. de diamètre intérieur[7].

---

[5] E. Emich, Mikrochemisches Praktikum, München, 1931, S. 129.

[6] Ztschr. analyt. Chem. **15**, 224 (1876), **16**, 63 (1877), **21**, 234 (1882).

[7] Dans l'intention d'abréger le temps d'évaporation du liquide, nous nous sommes servis de bechers ayant un diamètre un peu plus grand que celui des microbechers habituels.

Le liquide est fortement concentré au bain-marie bouillant et, après refroidissement, additionné d'une solution à 10% d'acide chloroplatinique (Quantité double de la quantité théoriquement nécessaire). On poursuit l'évaporation à une température ne dépassant pas 75° à 80°. Nous avons employé pour ces évaporations une plaque chauffante (voir appendice) afin d'avoir une température fixe.

L'évaporation se fait presqu'à sec. Après refroidissement on reprend par 0,5 cc. d'alcool absolu. On filtre au moyen d'une microbaguette filtrante en porcelaine[8] ou en verre d'Iena (voir appendice), en aspirant doucement à la trompe. On lave trois fois à l'alcool absolu en employant chaque fois 0,5 cc. Ensuite le microbecher avec sa baguette filtrante est placé dans une étuve de A. A. Benedetti-Pichler[9] chauffée à 160° et il est séché pendant 5 minutes, en faisant passer un faible courant d'air. Après refroidissement le microbecher est essuyé avec une flanelle humide et deux peaux de chamois; on le laisse reposer pendant 15 minutes auprès de la balance sur un bloc de nickel, puis 5 minutes sur le plateau de la balance et on le pèse à la 20e minute. Les résultats de ces dosages sont ou théoriques ou ne s'écartent de la théorie que de 0,002 mg. en valeur absolue (voir tableau I).

b. Dosage du potassium en présence de sodium.

Mode opératoire établi. 2 cc. d'une solution renfermant 0,5 mg. de potassium à l'état de chlorure sont additionnés, dans un microbecher, de la quantité voulue de chlorure de sodium. La solution est concentrée au bain-marie comme pour le dosage du potassium seul et traitée ensuite par le réactif chloroplatinique. La quantité de ce dernier doit être double de la quantité théorique nécessaire pour opérer la transformation des chlorures, calculés comme chlorure de sodium.

L'évaporation est poursuivie à la température de 75° à 80°, ce qui a une importance particulière, car toute élévation de température amène la formation de chloroplatinate de sodium deshydraté

[8] F. Emich, l. c., S. 65.

[9] Mikrochemie, Pregl-Festschrift, 6 (1929). F. Emich, l. c., S. 66.

très peu soluble dans l'alcool [10]. Après évaporation „presque à sec", on reprend par 1 cc. d'alcool. La filtration se fait comme pour le dosage précédent. On lave en employant chaque fois 0,5 cc. d'alcool jusqu'à élimination complète de l'excès d'acide chloroplatinique et du chloroplatinate de sodium. En général 5 cc. d'alcool suffisent complètement pour opérer ce lavage. Si l'on est en présence de 4—5 mg. de sels, il est prudent d'augmenter légèrement la quantité d'alcool de lavage.

Le séchage et la pesée du précipité se font exactement de la même manière que dans le cas du potassium seul.

On se sert du facteur empirique pour calculer les résultats des dosages (c'est-a-dire 0,1603).

Nous donnons à titre d'exemple une série de résultats tirés de nos nombreux dosages du potassium seul et en présence de quantités croissantes de sodium (de 1 : 1 à 1 : 10).

Ces dosages furent effectués en faisant varier la concentration de l'alcool de lavage de 70° jusqu'à l'alcool absolu, le dernier lavage se faisant toujours à l'alcool à 95° ou à l'alcool absolu.

Tableau I.

Dosage du potassium seul et en présence de sodium.

Essais NN	K en mg théorique	Na en mg	Rapport K : Na	K_2PtCl_6 en mg obtenu	K en mg		Degré de l'alcool de lavage
					obtenu	écart	
1	0,513	—	—	3,21	0,515	+ 0,002	alc. abs.
2	0,513	—	—	3,19	0,511	— 0,002	85°
3	0,513	—	—	3,19	0,511	— 0,002	80°
4	0,513	0,513	1 : 1	3,20	0,513	—	alc. abs.
5	0,513	0,513	1 : 1	3,21	0,515	+ 0,002	95°
6	0,513	0,513	1 : 1	3,20	0,513	—	90°
7	0,513	0,513	1 : 1	3,19	0,511	— 0,002	80°
8	0,513	0,513	1 : 1	3,11	0,499	— 0,014	70°
9	0,513	1,026	1 : 2	3,23	0,518	+ 0,005	alc. abs.
10	0,513	1,026	1 : 2	3,18	0,510	— 0,003	85°
11	0,513	1,026	1 : 2	3,19	0,511	— 0,002	80°

[10] Nous insistons tout particulièrement sur la nécesstité d'une évaporation très soignée des chloroplatinates. L'acide chloroplatinique seul, lui-même, évaporé à température élevée ou évaporé à nouveau après sa réhydratation à l'air, fournit un produit de décomposition insoluble dans l'alcool.

Tableau I (suite).

Essais NN	K en mg théorique	Na en mg	Rapport K:Na	K_2PtCl_6 en mg obtenu	K en mg		Degré de l'alcool de lavage
					obtenu	écart	
12	0,513	1,539	1 : 3	3,22	0,516	+ 0,003	alc. abs.
13	0,513	1,539	1 : 3	3,17	0,508	— 0,005	85°
14	0,513	1,539	1 : 3	3,17	0,508	— 0,005	80°
15	0,513	2,052	1 : 4	3,24	0,519	+ 0,006	alc. abs.
16	0,513	2.052	1 : 4	3,17	0,508	— 0,005	85°
17	0,513	2,052	1 : 4	3,17	0,508	— 0,005	80°
18	0,513	2,565	1 : 5	3,26	0,523	+ 0,010	alc. abs.
19	0,513	2,565	1 : 5	3,21	0,515	+ 0,002	95°
20	0,513	2,565	1 : 5	3,21	0,515	+ 0,002	90°
21	0,513	2,565	1 : 5	3.17	0,508	— 0,005	80°
22	0,513	3,078	1 : 6	3,26	0,523	+ 0,010	alc. abs.
23	0,513	3.078	1 : 6	3,17	0,508	— 0,005	85°
24	0,513	3,078	1 : 6	3,19	0,511	— 0,002	80°
25	0,513	3,592	1 : 7	3,27	0,524	+ 0,011	alc. abs.
26	0,513	3,592	1 : 7	3.18	0,510	— 0,003	85°
27	0,513	3,592	1 : 7	3,16	0,507	— 0,006	80°
28	0,513	4,104	1 : 8	3,29	0,527	+ 0,014	alc. abs.
29	0,513	4,104	1 : 8	3,17	0,508	— 0,005	85°
30	0,513	4,104	1 : 8	3,18	0,510	— 0,003	80°
31	0,513	4,617	1 : 9	3,32	0,532	+ 0,019	alc. abs.
32	0,513	4,617	1 : 9	3,19	0,511	— 0,002	85°
33	0,513	4.617	1 : 9	3,17	0,508	— 0,005	80°
34	0,513	5,130	1 : 10	3,37	0,540	+ 0,027	alc. abs.
35	0,513	5,130	1 : 10	3,22	0,516	+ 0,003	95°
36	0,513	5,130	1 : 10	3,21	0,515	+ 0,002	90°
37	0,513	5,130	1 : 10	3,18	0,510	— 0,003	80°
38	0,513	5,130	1 : 10	3,13	0,502	— 0,011	70°

En examinant les résultats de cette série de dosages, nous voyons que l'alcool absolu préconisé par Emich peut être employé quand le rapport potassium: sodium ne dépasse pas 1 : 4. S'il est plus élevé, les résultats obtenus sont trop forts.

L'alcool à 70° donne des résultats trop faibles. Le lavage avec l'alcool à 90° et 95° permet d'obtenir les chiffres les plus concor-

dants et les plus proches de la théorie. Nous préconisons donc ce lavage dans les cas de la présence de sodium.

A titre d'essais, nous avons exécuté quelques dosages dans lesquels le rapport de potassium: sodium était de 1 : 50 en se servant de l'alcool à 90° pour laver le précipité. Les résultats obtenus sont un peu forts (+ 0,014 mg. en moyenne).

2° Etude de l'adaptation microchimique de la méthode de F. G. Smith et J. L. Gring[11].

En 1933, F. G. Smith en collaboration avec J. L. Gring, a publié une méthode de séparation de petites quantités de potassium et de grandes quantités de sodium. La méthode est basée sur la transformation des chlorures en perchlorates. On traite les perchlorates par un faible excès d'acide chloroplatinique. La précipitation s'effectue à chaud en milieu alcoolique. Puis le chloroplatinate est filtré après repos, à la température de 0°, lavé avec de l'alcool à 95° et séché à 350°. D'après les auteurs, cette méthode permet une séparation d'avec le sodium sans entraînement possible de ce dernier. Pour le calcul de l'analyse on se sert du facteur théorique.

Les essais avec la méthode originale, dont nous venons d'exposer le principe, nous ayant donné d'excellents résultats, nous avons voulu lui appliquer la technique microchimique d'Emich, en réduisant la quantité de potassium à 0,5 mg. Mais, en employant le microbecher dont la capacité est fort réduite, nous étions obligés de réduire également la quantité d'alcool employé pendant la précipitation (5 à 6 cc. au lieu de 95 cc.) donc changer entièrement les conditions. Les résultats obtenus étaient loin d'être satisfaisants. Par contre, nous avons obtenu de très bons résultats en opérant la transformation du perchlorate de potassium en chloroplatinate non pas en milieu alcoolique, mais en milieu aqueux, ce qui nous a engagés à établir une microméthode basée sur ce principe.

Mode opératoire établi. La prise de 0,5 mg. de potassium à l'état de chlorure dissous dans 2 cc. d'eau est additionnée, dans un microbecher, d'une quantité voulue de chlorure de sodium

[11] Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3957 (1933).

puis d'acide perchlorique (d = 1,67) en quantité double de celle nécessaire à la transformation des chlorures présents en perchlorates.

On évapore à sec au bain-marie bouillant, ou mieux, sur une plaque chauffante à la température de 110°—120°. Ce dernier mode d'évaporer la solution des perchlorates présente de nombreux avantages: l'évaporation se fait rapidement; malgré la température élevée de la plaque, l'évaporation n'est pas entravée par la projection de gouttelettes du liquide soumis à cette opération. En outre, si, après avoir évaporé à sec, nous élevons encore la température de la plaque chauffante, nous voyons le dégagement des vapeurs blanches de l'acide perchlorique devenir plus intense. Pour éliminer l'acide qui se condense sur les parois du becher, on peut le poser horizontalement (le résidu étant sec, aucun danger de pertes).

En prenant soin d'éliminer de cette manière la majeure partie d'acide perchlorique, le chauffage ultérieur au-dessus d'une flamme de gaz, indiqué par SMITH et GRING, ne présente aucun danger de décrépitation. Il ne sert au fond que pour vérifier si tout l'acide perchlorique a été éliminé. C'est généralement le cas si le chauffage sur la plaque a été suffisamment prolongé.

Après refroidissement, le résidu est repris par quelques gouttes d'eau distillée, évaporé à sec et chauffé encore une fois au-dessus d'une flamme.

Dans la méthode originale de SMITH et GRING, l'élimination complète d'acide perchlorique permet d'opérer la précipitation du chloroplatinate de potassium à chaud dans le milieu alcoolique sans danger d'explosion; cette considération ne se présente pas dans notre cas, puisque l'opération est faite en milieu aqueux. Toutefois, l'élimination d'acide perchlorique est nécessaire comme nous avons pu nous en convaincre dans nos recherches ultérieures. Dans le cas contraire, une partie du potassium peut rester à l'état de perchlorate insoluble dans l'alcool. Etant d'un poids moléculaire inférieur à celui du chloroplatinate, le perchlorate influence le résultat final du dosage.

On traite le résidu refroidi par quelques gouttes d'eau distillée — quantité suffisante pour la dissolution — puis on ajoute la quantité calculée (double ou triple de la quantité théorique

nécessaire pour le potassium présent) de la solution d'acide chloroplatinique à 10%.

Etant donné le petit volume du liquide, l'évaporation à la température de 75° à 80° se fait très rapidement. Le résidu refroidi est repris par 0,5 cc. d'alcool à 95°, filtré et lavé comme il a été indiqué pour la méthode précédente. Pour laver le précipité on emploie l'alcool à 95° (8 fois 0,5 cc.) en terminant le lavage par l'alcool absolu (2 fois 0,5 cc.). Toutefois, comme nous avons pu nous en assurer, le lavage peut être effectué entièrement avec l'alcool à 95°. On élimine ce liquide en chauffant pendant 5 minutes à l'étuve à la température de 120°—130° et l'on sèche au four électrique à 345°—350° pendant 15 minutes. Après refroidissement en dehors du four, le becher est essuyé et pesé de la manière habituelle. Pour le calcul de l'analyse, on se sert du facteur empirique (0,1603). Les résultats obtenus sont très satisfaisants, ce qui est prouvé par une série d'essais faits en présence d'un excès de sodium variant de 1 à 10. Le rapport potassium: sodium de 1 : 50 a donné lui-même de bons résultats.

Nous indiquons dans le tableau II quelques dosages exécutés par cette méthode.

Tableau II.

Dosage du potassium seul et en présence de sodium par la méthode au perchlorate-chloroplatinate.

Essais NN	K en mg théorique	Na en mg	Rapport K : Na	K_2 Pt Cl_6 en mg obtenu	K en mg	
					obtenu	écart
1	0,505	—	—	3,14	0,503	— 0,002
2	0,505	0,505	1 : 1	3,18	0,510	+ 0,005
3	0,505	1,010	1 : 2	3,15	0,505	—
4	0,505	1,515	1 : 3	3,13	0,502	— 0,003
5	0,505	2,020	1 : 4	3,13	0,502	— 0,003
6	0,505	2,525	1 : 5	3.17	0.508	+ 0,003
7	0,505	3,030	1 : 6	3,17	0,508	+ 0,003
8	0,505	3,535	1 : 7	3,14	0,503	— 0,002
9	0,505	4,040	1 : 8	3,15	0 505	—
10	0 505	4,545	1 : 9	3,18	0,510	+ 0,005
11	0,505	5,050	1 : 10	3,15	0,505	—
12	0.505	25,250	1 : 50	3,16	0,507	+ 0,002

Essais d'application de la technique de Pregl.

Au cours de nos recherches, nous étions amenés à faire une série d'essais en utilisant pour la filtration le dispositif de F. Pregl [12]. Cette technique, si précise et si rapide dans son application aux halogènes, ne peut être recommandée pour le dosage du potassium à l'état de chloroplatinate. La cause principale de son insuccès réside dans le fait que le précipité du chloroplatinate se détache facilement de la surface filtrante du tube de Pregl pendant son séchage à l'étuve. Le courant d'air que l'on fait passer doit être très faible et très régulier. Toute variation brusque de son intensité amène l'éparpillement du précipité qui se dépose sur les parois du tube et, ce qui est plus grave, sur l'extrémité et le bouchon du tube contenant l'ouate, destiné à filtrer l'air. Souvent une variation dans le débit de la trompe suffit pour produire le départ de petites particules de chloroplatinate et fausser complètement les résultats.

Nous nous sommes servis pour ce dosage, soit du tube à surface filtrante G. 1 garni d'amiante, soit du tube G. 3 sans amiante. Ce dernier est plus simple à manier.

Nous donnons à titre d'exemple quelques chiffres obtenus par ce mode de dosage (Tableau III).

La concordance entre les résultats et la valeur théorique étant mauvaise, nous avons abandonné cette technique dans la suite de notre travail.

Tableau III.

Essais NN	Surface filtrante du tube	K en mg		
		théorique	obtenu	écart
1	G.1	0,513	0,505	— 0,008
2	G.1	0,513	0,494	— 0,019
3	G.3	0,513	0,494	— 0,019
4	G.3	0,513	0,515	+ 0,002
5	G.3	0,513	0,468	— 0,045

[12] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. 3. Auflage. Berlin, 1930, S. 144.

Conclusions.

1° La méthode d'Emich donne de bons résultats lorsqu'on dose le potassium seul ou en présence d'une quantité de sodium ne dépassant pas 4 fois le poids de potassium.

Grâce aux conditions précisées par nous (en particulier le degré d'alcool de lavage) on arrive à doser correctement de petites quantités de potassium de l'ordre de 0,5 mg. en présence de quantités 10 fois plus grandes de sodium.

2° Il a été établi une microméthode basée sur le principe de la méthode de F. G. Smith et J. L. Gring pour le dosage du potassium en présence de sodium en passant par le stade „perchlorate".

3° Les essais effectués au moyen de la technique de Pregl ont donné des résultats négatifs.

Deuxième Partie.

Méthode micro-volumétrique du dosage de potassium et son application aux liquides biologiques.

Les dosages du potassium dans les liquides biologiques sont exécutés dans des laboratoires ne disposant le plus souvent ni d'une microbalance, ni d'un personnel ayant une grande habitude de s'en servir. Nous avons donc entrepris l'étude d'une microméthode suffisamment précise n'exigeant pas l'emploi d'un appareillage compliqué. La méthode iodométrique se prête bien à ce genre de dosage.

Avant d'aborder l'étude de l'adaptation volumétrique des deux méthodes décrites dans la première partie du présent travail, nous avons tenu à contrôler l'action de différents facteurs tels que les sels d'ammonium, de calcium et de magnésium présents dans des liquides biologiques et qui peuvent intervenir au cours du dosage. Pour ce contrôle, nous avons appliqué les méthodes gravimétriques. Ce contrôle a été complété par des dosages volumétriques effectués sur le sérum artificiel.

Nous nous sommes servis pour nos essais de sérum artificiel préparé suivant l'indication de Ch. O. Guillaumin [13].

[13] Journ. méd. fr. **14**, 402 (1925).

La formule originale de ce sérum est la suivante:

$NaCl$ — 8,6 g
K_2SO_4 — 0,46
$CaCO_3$ — 0,25
$MgSO_4$ — 0,25
$(NH_4)_2HPO_4$ — 0,15
CCl_3COOH — 200,0
dans 1 litre de la solution.

Dans cette formule, nous avons supprimé:

1° le sulfate de potassium en le remplaçant par la quantité nécessaire d'une solution titrée de chlorure de potassium (pour chaque prise 2 cc. renfermant environ 0,5 mg. de potassium),

2° l'acide trichloracétique.

Le maintien en solution du carbonate de calcium a été assuré par l'adjonction d'acide chlorhydrique en quantité juste nécessaire à cet effet.

Il résulte de l'étude péliminaire:

1° que les sels ammoniacaux doivent être éliminés. En effet, l'ammonium donne avec l'acide chloroplatinique un composé très peu soluble dans l'alcool, le chloroplatinate d'ammonium, selon l'équation

$$2\,NH_4Cl + H_2PtCl_6 = (NH_4)_2PtCl_6 + 2\,HCl$$

2° que les sels de calcium et de magnésium ne gènent pas dans la méthode volumétrique proposée.

Etude de la méthode volumétrique.

La méthode iodométrique repose sur la transformation du chloroplatinate de potassium en iodoplatinate par l'iodure de potassium selon l'équation:

$$K_2PtCl_6 + 6\,KJ = K_2PtJ_6 + 6\,KCl.$$

L'iodoplatinate, étant d'une coloration rouge vineuse, est utilisé avec succès pour les estimations colorimétriques de très petites quantités de potassium [14, 15, 16].

[14] F. K. Cameron et G. H. Failyer, Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 1063 (1903).

[15] C. Miller, Chemist Analyst **20**, 8 (1931).

[16] Folke Nydahl, Kung. Landtbrunks, Akad. Handl. Tidskr. **71**, 845 (1932).

Le même composé peut être dosé volumétriquement en le réduisant par la solution de thiosulfate de sodium selon l'équation:

$$K_2PtJ_6 + 2\,Na_2S_2O_3 = K_2PtJ_4 + 2\,NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Le dosage sous la forme volumétrique fut proposé par A. T. Shohl et H. B. Bennett [17] pour l'estimation du potassium dans les liquides biologiques.

Méthode de A. T. Shohl et H. B. Bennett.

Pour effectuer le microdosage par cette méthode, les auteurs minéralisent les prises des liquides biologiques (sang, sérum sanguin, plasma) dans un récipient en verre avec de l'acide sulfurique et du perhydrol. Le résidu est transvasé dans un creuset de platine et soumis ensuite à la calcination au rouge pour débarrasser la substance des sels ammoniacaux. Ce moyen de minéralisation et d'élimination des sels ammoniacaux ne nous semble pas avantageux tant à cause du transvasage que de la calcination, causes de perte possibles.

La précipitation comme chloroplatinate s'opère par la méthode de Lindo-Gladding [17]. Le précipité est filtré à l'aide d'un dispositif spécial sur un entonnoir obturé par une perle de verre et garni d'amiante. Le précipité est lavé d'abord à l'alcool saturé de chloroplatinate de potassium, puis 3 ou 4 fois avec une solution de chlorure de potassium également saturée de chlorophatinate de potassium. Ensuite le précipité avec l'amiante est remis dans son creuset d'origine. L'entonnoir est rincé avec 1 à 2 cc. d'eau chaude et 1 cc. de solution 2 n d'iodure de potassium. Il n'est pas nécessaire de remuer l'amiante. Après une ébullition de 3 à 5 minutes, on titre avec une solution de thiosulfate 0,01 n.

Notre méthode.

Notre méthode diffère de celle de Shohl et Bennett par trois points:

1° au lieu de minéraliser la substance organique au moyen d'acide sulfurique et d'eau oxygénée, puis de la calciner au rouge,

[17] Journ. Biol. Chem. **78**, 643 (1928).

nous traitons avec un mélange nitro-perchlorique d'après l'indication de Ch. O. Guillaumin [18] légèrement modifiée par nous.

2° L'élimination des sels ammoniacaux se fait par déplacement au moyen de la soude caustique suivant l'équation:

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + H_2O + NH_3$$

Ce procédé est plus sûr que l'élimination par calcination. En effet, en calcinant, il subsiste toujours le danger d'un départ partiel de sels de potassium dont la volatilisation est assez appréciable déjà à la température de 750°. Etant donné les petites quantités de potassium en présence, le procédé de calcination n'offre pas toute la sécurité voulue.

3° Pour la filtration, nous appliquons la technique microchimique d'Emich en employant la microbaguette filtrante en verre d'Iena, technique plus simple, a notre avis, que celle utilisée par Shohl et Bennett.

Discussion de la méthode proposée.

Le précipité bien lavé à l'alcool du chloroplatinate de potassium obtenu [19] par l'une des deux méthodes indiquées dans la première partie de notre travail, est séché à la température de 120° pendant 15 minutes, ceci en vue d'éliminer entièrement l'alcool qui pourrait agir comme agent réducteur pendant le titrage.

Le chloroplatinate est dissous dans l'eau distillée très chaude, en employant à cet effet 2 cc.

La dissolution peut être effectuée en déposant une goutte d'eau sur la surface filtrante. Cette eau est aspirée à l'intérieur de la baguette et expulsée ensuite par une insufflation dans la tige de la baguette. Il ressort de nos essais, que cette opération doit être répétée une dizaine de fois au moins pour assurer une bonne dissolution et l'élimination du chloroplatinate. On lave finalement la surface filtrante avec un peu d'eau chaude. Il est recommandable

[18] Bull. Soc. Chim. biol. **12**, 1269 (1930).

[19] Dans nos essais nous avons employé d'abord les microbechers nous ayant servi pour les dosages gravimétriques. Ensuite nous avons adopté des bechers en pyrex de 45 mm. de haut sur 25 mm. de diamètre intérieur se prêtant mieux à toutes les manipulations du dosage volumetrique.

de faire précéder ce lavage par une ébullition douce du précipité avec 1 cc. d'eau qu l'on verse dans le becher. La dissolution est alors plus rapide et le filtre se bouche moins facilement. Dans la suite, nous avons adopté un autre moyen qui élimine tout danger de pertes causées par un lavage insuffisant, notamment, le titrage en présence de la baguette filtrante. On ajoute directement dans le becher 2 cc. d'eau chaude et l'on agite avec la baguette jusqu'à dissolution du précipité. Ce procéde nous a donné d'excellents résultats avec la microbaguette modèle A. G_3 (voir appendice), et nous l'avons adopté pour nos dosages ultérieurs.

La solution du chloroplatinate est portée à une ébullition très douce et additionnée de 1 cc. de la solution 2 n d'iodure de potassium. Le becher, avec son contenu, est placé sur la plaque chauffante (température 100°—110°) pendant 4 à 5 minutes. Le titrage avec le thiosulfate de sodium 0,01 n s'opère à chaud. Le virage est très net, la coloration rouge vineuse passant au jaune-verdâtre sans aucune trace de rouge.

La solution du thiosulfate est versée au moyen d'une microburette divisée en 0,01 cc.

Le titre de la solution du thiosulfate doit être établi chaque jour. A cet effet, nous avons suivi la méthode indiquée par F. Pregl[20] qui consiste dans l'emploi de biiodate pur. 2,5—3 mg. de ce sel sont dissous dans 5 cc. d'eau distillée bouillie, on y ajoute 3 cc. d'acide chlorhydrique concentré bouilli au préalable et 2 cc. de la solution d'iodure de potassium à 4%. Au bout de 2 minutes, l'iode dégagé est titré avec la solution 0,01 n, en portant le volume à 20 cc. à la fin du titrage et en ajoutant la solution d'amidon comme indicateur.

La réaction s'effectue suivant l'équation:

$$KJO_3 . HJO_3 (389{,}95) + 1\,OKJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + \\ + 12\,J\ (1523{,}04)$$

Le calcul du titre de la solution du thiosulfate de sodium 0,01 n. établi selon les indications de Pregl au moyen de biiodate de potassium pesé, se fait suivant l'équation:

$$\frac{12\,Na_2S_2O_3\ (1897{,}68)}{KJO_3 . HJO_3\ (\ 389{,}95)} = \frac{q}{p}$$

[20] F. Pregl, l. c., S. 179.

q étant la quantité de thiosulfate contenu dans n cc. de solution utilisée pour réagir avec p gr. de biiodate de potassium.

Le titre de la solution sera donc:

$$t = \frac{q}{n}$$

ce qui permet de calculer le facteur correctif:

$$x = \frac{t}{0{,}0015814}$$

1 cc. de solution 0,01 n contenant 0,0015814 de $Na_2S_2O_3$.

Pour éviter l'emploi de la microbalance nécessaire à peser le biiodate, on peut se servir d'une solution de ce sel en dissolvant une quantité donnée, par exemple 0,3 g, dans 100 cc. d'eau et en mesurant 1 cc. pour le titrage.

On peut se servir également pour l'établissement du titre d'une solution d'iodate de potassium 0,1 normal.

En renvoyant au travail récent de J. Renaudin et de Mme. J. Renaudin[21] sur les microdosages par iodométrie, nous tenons à souligner l'importance extrême qu'il y a à observer rigoureusement certaines conditions tant pour l'établissement du titre que pour l'exécution des dosages.

Il est indispensable de se servir d'une eau distillée exempte d'acide carbonique et très pure. Pour l'obtenir, nous redistillions l'eau sur la baryte et nous la soumettions ensuite à une ébullition prolongée. Pendant le refroidissement, l'eau est protégée à l'aide de chaux sodée. Elle doit être conservée à l'abri de l'acide carbonique de l'air.

Afin de vérifier la méthode de dosage iodométrique ainsi que l'emploi de filtres, le mode de lavage et de dissolution du précipité de chloroplatinate, etc., nous avons entrepris une série d'essais, exécutés avec: 1° la solution de chlorure de potassium, à teneur connue, 2° cette même solution additionnée de chlorure de sodium dans un rapport de 1 : 10 , 3° le sérum artificiel. Pour obtenir le précipité de chloroplatinate, nous avons employé parallèlement les deux méthodes décrites dans la première partie de notre travail. Nous communiquons quelques résultats moyens de ces essais sous forme d'un tableau (Tableau IV).

[21] Journ. Pharm. et Chim. **20**, 516 (1934).

Dosage du potassium seul, en présence de sodium et en présence du sérum artificiel.

(Le précipité de K_2PtCl_6 est obtenu par la méthode classique, transformé en iodoplatinate et dosé volumétriquement.)

K scul	Essais NN	Micro-baguette filtrante	K en mg théorique	K en mg obtenu	K en mg écart	Conditions de lavage du filtre et de dissolution du K_2 Pt Cl_6
K	1	G . 4	0 501	0,504	+ 0,003	Lavage par aspiration et insufflation (4—5 fois)
K	2	G . 4	0,501	0,500	— 0,001	id., une courte ebullition précède le lavage
K	3	G . 3	0,501	0,492	— 0,009	,,

Conclusion: le dosage du potassium seul donne de bons résultats. La microbaguette G. 3 donne des résultats inférieurs à la baguette G. 4.

Tableau IV (suite).

K : Na	Essais NN	Micro-baguette filtrante	K en mg théorique	K en mg obtenu	K en mg écart	Conditions de lavage du filtre et de dissolution du K_2 Pt Cl_6
1 : 10	4	G . 4	0,513	0,511	— 0,002	Lavage par aspiration et insufflation (4—5 fois)
1 : 10	5	G . 4	0,513	0,498	— 0,015	,,
1 : 10	6	G . 3	0,501	0,493	— 0,008	,,
1 : 10	7	G . 4	0,501	0,500	— 0,001	id., une courte ébullition précède le lavage
1 : 10	8	G . 4	0,501	—	—	Titrage en présence de la baguette filtrante. Impossible l'éliminer le liquide à doser de l'intérieur du filtre
1 10	9	G . 3	0,501	0,493	— 0,008	id., Le titrage s'effectue très bien

Conclusion: le lavage par aspiration répétée 4 à 5 fois ne suffit pas dans tous les cas. Nécessité d'un lavage plus énergique. Titrage avec la microbaguette peut être effectué avec le filtre G. 3 mais non avec le filtre G. 4 (voir appendice).

Tableau IV (suite).

K + 2 cc de serum artif.[22]	Essais NN	Micro-baguette filtrante	K en mg			Conditions de lavage du filtre et de dissolution du K_2 Pt Cl_6
			théorique	obtenu	écart	
K	10	G. 1	0,501	0,493	— 0,008	Lavage par aspiration et insufflation (4—5 fois)
K	11	G. 4	0,501	0,494	— 0,007	,,
K	12	G. 3	0,501	0,500	— 0,001	,,
K	13	G. 3	0,501	0,492	— 0,009	,,
K	14	G. 4	0,501	0,493	— 0,008	id., une courte ébullition précède le lavage
K	15	G. 4	0,501	—	—	id. id., filtre bouché. Impossible d'expulser le liquide à doser de l'intérieur du filtre
K	16	G. 3	0,501	0,495	— 0,006	Titrage en présence de la baguette filtrante

Conclusion: les résultats obtenus avec la baguette G. 4 (lavage par aspiration et insufflation) sont plus réguliers qu'avec G. 3. Essais positifs du titrage en présence de la baguette filtrante G. 3.

Dosage du potassium seul, en présence de sodium et en présence du sérum artificiel.

(Le précipité de K_2PtCl_6 est obtenu par la méthode perchlorate-chloroplatinate, transformé en iodoplatinate et dosé volumétriquement.)

Tableau IV (suite).

K seul	Essais NN	Micro-baguette filtrante	H_2PtCl_6 à 10 % cc	t° de séchage du précipité de K_2PtCl_6	K en mg			Conditions de lavage du filtre et de dissolution du K_2 Pt Cl_6
					théorique	obtenu	écart	
K	17		0,8	350°	0,501	0,483	— 0,018	Lavage par aspiration et insufflation (4—5 fois)
K	18	G. 4	0,8	350°	0,501	0,462	— 0,039	,,
K	19	G. 4	0,8	160°	0,501	0,493	— 0,008	,,
K	20	G. 3	0,8	160°	0,501	0,491	— 0,010	,,
K	21	G. 3	0,8	120°	0,501	0,491	— 0,010	,,
K	22	G. 4	0,8	120°	0,501	0,497	— 0,004	id. Une courte ébullition précède le lavage
K	23	G. 3	0,8	120°	0,501	0,497	— 0,004	Titrage en présence de la baguette filtrante

[22] Les sels ammoniacaux ont été éliminés par la soude caustique.

Conclusion: Les résultats trop faibles des essais de NN 17, 18 sont dus à l'insolubilisation partielle du K_2PtCl_6 à la température de 350°; cette température fut appliquée au précipité à la suite d'une estimation gravimétrique qui a précédé le dosage volumétrique. A la température de 160° et 120°, les résultats sont bons. Le titrage en présence de la baguette filtrante G. 3 s'effectue très bien.

Tableau IV (suite).

K : Na	Essais NN	Micro-baguette filtrante	H_2PtCl_6 à 10% cc	t° de séchage du précipité de H_2PtCl^6	K en mg théorique	K en mg obtenu	K en mg écart	Conditions de lavage du filtre et de dissolution du K_2PtCl_6
1 : 10	24	G . 4	0,14	350°	0,501	0,485	— 0,016	Lavage par aspiration et insufflation (4—5 fois)
1 : 10	25	G . 4	0,14	120°	0,501	0,492	— 0,009	„
1 : 10	26	G . 3	0,14	120°	0,501	0,495	— 0,006	„
1 : 10	27	G . 4	0,14	120°	0,501	0,493	— 0,008	Une courte ébullition précède le lavage
1 : 10	28	G . 3	0,14	120°	0,501	0,495	— 0,006	„
1 : 10	29	G . 3	0,14	120°	0,501	0,495	— 0,006	Titrage en présence de la baguette filtrante

Conclusion: bons résultats tant avec le filtre G. 3 qu'avec G. 4. Le titrage en présence de la baguette filtrante G. 3 s'effectue très bien.

Tableau IV (suite).

K + 2 cc de serum artif.	Essais NN	Micro-baguette filtrante	H_2PtCl_6 à 10% cc	t° de séchage du précipité de K_2PtCl_6	K en mg théorique	K en mg obtenu	K en mg écart	Conditions de lavage du filtre et de dissolution du K_2PtCl_6
K	30	G . 3	0,14	120°	0,501	0,475	— 0,026	Lavage par aspiration et insufflation (4—5 fois)
K	31	G . 3	0,3	120°	0,501	0,491	— 0,010	„
K	32	G . 4	0,3	120°	0,501	0,497	— 0,004	id. Une courte ébullition précède le lavage
K	33	G . 4	0,3	120°	0,501	0,500	— 0,001	„
K	34	G . 3	0,3	120°	0,501	0,500	— 0,001	Titrage en présence de la baguette filtrante

Conclusion: Nécessité d'augmenter la quantité d'acide chloroplatinique ainsi que d'intensifier le lavage du précipité. Le titrage en présence de la baguette filtrante G. 3 s'effectue très bien.

Conclusions.

En nous basant sur les résultats des dosages exécutés avec les deux méthodes gravimétriques ainsi qu'avec la méthode volumétrique: a) sur le potassium seul, b) sur le potassium en présence de sodium, c) sur le sérum artificiel, nous préconisons et nous avons adopté pour la suite de nos dosages biologiques l'emploi de la méthode au perchlorate-chloroplatinate.

Cette méthode présente les avantages suivants:

1° Une fixité des résultats obtenus.

2° Elle permet d'effectuer des dosages corrects des petites quantités de potassium, même en présence de grandes quantités de sodium.

3° Elle fournit un précipité de chloroplatinate de potassium parfaitement cristallisé, permettant l'emploi de la microbaguette filtrante G. 3.

4° La microbaguette filtrante G. 3 à son tour rend la filtration rapide, la dissolution du précipité aisée. Le titrage de l'iodoplatinate, en présence de la baguette, écarte un lavage fastidieux. Finalement, la surface filtrante G. 3 ne se bouche pas, fait qui arrive facilement à la surface filtrante G. 4.

5° La méthode est très économique, l'emploi du réactif chloroplatinique étant pour le sérum de 0,3 cc. de la solution à 10%. La méthode classique en nécessite 2 cc.

Application aux liquides biologiques: sérum sanguin et liquide céphalo-rachidien.

Cette application doit être précédée d'une destruction complète de la substance organique.

Mode operatoire établi.

A. Minéralisation. Nous avons adopté la méthode de minéralisation nitro-perchlorique présentant un maximum de sécurité. Le procédé appliqué est celui de Ch. O. Guillaumin modifié légèrement par nous. On prépare d'avance un mélange de 2 volumes d'acide perchlorique pur d = 1,67 et de 5 volumes d'acide nitrique pur, concentré.

2 cc. de sérum sanguin sont introduits dans un becher en pyrex[23] et additionnés de 6 cc. de mélange perchlorique. Le liquide céphalo-rachidien ne nécessite que 3 cc. de ce mélange. Le bécher, couvert d'un verre de montre, est placé sur une plaque chauffante dont la température est maintenue à 130°—150°. L'attaque commence aussitôt. On garde le becher couvert tant que dure l'attaque. Les petites gouttelettes qui éventuellement auraient pu être projetées sur le verre de montre sont entraînées de nouveau dans le becher par la goutte du liquide qui se condense sur sa surface bombée. Quand le liquide est devenu tout à fait transparent et son ébullition très calme (ce qui demande, suivant le cas, 15 à 30 minutes) on enlève le verre de montre et l'on continue a chauffer jusqu'à évaporation complète du mélange nitro-perchlorique.

Pendant la minéralisation le liquide jaunit sans jamais noircir, ni même brunir fortement, ce qui dénoterait la quantité insuffisante du mélange oxydant. Dans ce cas, il faut en rajouter sans retard 1 cc. à 2 cc. Si le liquide, étant fortement concentré, présente néanmoins une legère teinte jaunâtre, il faut recouvrir de nouveau le becher avec un verre de montre et le maintenir couvert jusqu'à éclaircissement complet de la liqueur. Si la teinte jaune est prononcée et tarde à disparaître, il est bon de rajouter encore 0,5 à 1 cc. de mélange nitro-perchlorique.

La minéralisation complète est indispendable et toute négligence dans son exécution se répercuterait inévitablement sur les résultats du dosage.

On obtient un résidu parfaitement blanc formé en majeure partie de perchlorates. L'excès d'acide perchlorique est chassé soit par un chauffage prolongé sur la plaque chauffante, soit en promenant le becher prudemment au-dessus d'une flamme. Nous pouvons alors entreprendre le dosage proprement dit. Nous croyons utile d'en rappeler la marche générale B. D o s a g e.

Le résidu est repris par 1 à 2 cc. d'eau et 3 microgouttes de solution de soude caustique à 20%, ce qui correspond à environ 3 mg. de sodium[24], évaporé à sec sur une plaque chauffante à la

[23] Dimension du becher: 45 mm. de haut et 25 mm. de diamètre intérieur.

[24] Cette quantité est suffisante et d'autre part elle ne gêne pas ce qui est prouvé par les dosages du potassium en présence de sodium, indiqués dans la première partie.

température de 100°—110°. On traite par 1 à 2 cc. d'eau, quelques (4—5) microgouttes d'acide perchlorique. On évapore à la température de 130°—150° en éliminant soigneusement l'acide perchlorique. On reprend le résidu par quelques gouttes d'eau (la dissolution n'est pas complète vu les sels peu solubles de calcium et de magnésium présents). On additionne de 0,3 cc. d'une solution à 10% d'acide chloroplatinique. On évapore „presque à sec" à la température ne dépassant pas 80° et on filtre en se servant de la microbaguette filtrante en verre d'Iena G. 3 (modèle A de l'appendice). On lave avec 6—8 cc. d'alcool à 95° (chaque fois avec 0,5 cc.), en broyant avec soin le précipité avec la baguette.

On séche dans une étuve à la température de 110°—120° pendant 15 minutes. On dissout dans 2 cc. d'eau, on chauffe jusq'au début de l'ébullition et on additionne de 1 cc. de solution 2 n. d'iodure de potassium. On chauffe encore pendant 4 minutes sur la plaque chauffante à 100°—110° et l'on titre avec la solution 0,01 n. de thiosulfate de sodium jusqu'au virage au jaune-verdâtre. Arrivé au virage, on souffle dans la tige de la baguette pour éliminer complètement le liquide. Si la coloration jaune-verdâtre disparaît, on continue à rajouter du thiosulfate de sodium.

Le nombre de cc. de solution de thiosulfate de sodium employé pendant le titrage multiplié par le facteur correctif donne le nombre de cc. strictement 0,01 n.

1 cc. de la solution 0,01 n de $Na_2S_2O_3$ = 0,391 mg. K. nous n'avons donc qu'à multiplier les deux chiffres l'un par l'autre pour obtenir le nombre de mg. de potassium contenu dans 2 cc. du liquide examiné.

Si l'on veut exprimer les résultats en mg/oo, on n'a qu'à multiplier le chiffre obtenu par 500.

Exemple numérique.

Sérum sanguin		2 cc.
Sol. de $Na_2S_2O_3$ employé =		1,02 cc.
Facteur correctif		1,108
d'où sol. de $Na_2S_2O_3$ 0,01 n	$= 1{,}02 \times 1{,}108 =$	1,13 cc.
d'où K dans 2 cc. de sérum	$= 1{,}13 \times 0{,}391 =$	0,4418 mg.
d'où K dans 1,000/cc. de sérum	$= 0{,}4418 \times 500 =$	220,9 mg.

Pour terminer, nous présentons les résultats de quelques dosages du potassium dans le sérum et le liquide céphalo-rachidien (Tableau V).

Tableau V.

Essais NN	Liquide biologique 2 cc	K en mg	
		obtenu	par litre
1	Sérum sanguin (rhumatisme)	0,442	221
2	Sérum sanguin (rhumatisme)	0,450	225
3	Le même sérum avec adjonction de 0.25 mg. de K.	0,698	
4	Sérum sanguin	0,420	210
5	Sérum sanguin	0.424	212
6	Le même sérum avec adjonction de 0.25 mg. de K.	0,678	
7	Sérum sanguin (méningite)	0,384	192
8	Sérum sanguin (méningite)	0,382	191
9	Le même sérum avec adjonction de 0.28 mg. de K.	0,666	
10	Liquide céphalo-rachidien (diabète)	0,250	125
11	Liquide céphalo-rachidien (diabète)	2,246	123
12	Liquide céphalo-rachidien (méningite)	0,226	113
13	Liquide céphalo-rachidien (méningite)	0,228	114
14	Le même liquide avec adjonction de 0.28 mg. de K.	0,504	

En considérant les chiffres obtenus nous voyons que la concordance entre les dosages effectués sur le même liquide est très bonne.

Nous avons voulu nous assurer s'il n'y a pas de pertes de potassium pendant la minéralisation de la substance organique par le mélange nitro-perchlorique. Dans ce but nous avons effectué quelques essais (Tableau V. NN 3, 6, 9 et 14) en ajoutant au liquide biologique une quantité connue de la solution de chlorure de potassium. D'après les chiffres obtenus dans ces dosages nous voyons que ce genre de minéralisation n'occasionne pas de pertes de potassium.

Par contre les essais effectués en calcinant le sérum sanguin dans une capsule de platine à la flamme nue, nous ont donné des

résultats inférieurs à ceux obtenus sur le même sérum traité par le mélange nitro-perchlorique (Tableau VI).

En outre ces résultats ne concordent pas entre eux.

Tableau VI.

Essais NN	Liquide biologique 2 cc	K en mg	
		obtenu	par litre
1	Sérum sanguin calciné	0,320	160
2	Sérum sanguin calciné	0,342	171
3	Le même sérum sanguin minéralisé avec le mélange nitro-perchlorique	0,376	188
4	Le même sérum sanguin minéralisé avec le mélange nitro-perchlorique	0,380	190

Les essais comparatifs effectués sur le sérum artificiel additionné ou non d'une substance organique et soumis à la minéralisation avec 6 cc. de mélange nitro-perchlorique ont donné les résultats suivants (Tableau VII):

Tableau VII.

Essais NN	Liquide 2cc	K en mg		
		théorique	obtenu	écart
1	Sér. art.	0,501	0,502	+ 0,001
2	Sér. art.	0,501	0.498	— 0,003
3	Sér. art. + s. org.	0,501	0,503	+ 0,002
4	Sér. art. + s. org.	0,501	4,499	— 0,002

Ces résultats prouvent que la minéralisation de la substance organique est totale et s'effectue sans pertes de potassium.

Nous avons essayé la défécation du sérum sanguin au moyen de l'acide trichloracétique. Ce traitement n'est pas applicable dans le cas qui nous intéresse. En effet, après l'évaporation à sec le résidu contient encore du charbon et ne peut donc pas être utilisé directement.

Les produits chimiques qui ont servi à nos recherches ont été soumis à des essais à blanc pour s'assurer de l'absence de potassium. Les produits étaient purs.

Appendice.

Pour éviter les digressions dans le texte du présent travail, nous groupons ici les indications concernant les détails techniques.

Les liquides tels que la solution de chlorure de potassium, la solution de chlorure de sodium, pour tous les essais, ont été mesurés au moyen d'une microburette divisée au 0,01 cc.

Le sérum artificiel et les liquides biologiques ont été mesurés avec une pipette très précise jaugeant 2 cc.

Les réactifs tels que la solution d'acide chloroplatinique, avec une pipette capillaire divisée au 0,01 cc.

Pour estimer de très petites quantités de réactifs tels que l'acide perchlorique, la solution de soude caustique, de très petites quantités d'acide chlorhydrique, etc., nous avons confectionné, en étirant des tubes de verre de 2 à 3 mm. de diamètre intérieur, des micropipettes capillaires spéciales.

Plaque chauffante. Pour les évaporations et le chauffage, nous nous sommes servis couramment d'un dispositif très simple qui, dans bien des cas, peut remplacer la plaque chauffante électrique. Ce dispositif auquel nous conservons le nom de plaque chauffante se compose d'une capsule en fer, peu profonde, telle qu'on l'emploie pour le bain de sable. On remplit cette capsule, à quelques 0,5 cm. du bord, de sable fin dont on égalise la surface et que l'on recouvre d'une rondelle en carton d'amiante. La „plaque chauffante" ainsi préparée, est posée sur un trépied ou sur un anneau soutetu par un support. Elle est chauffée au moyen d'un bec de gaz bien réglé. Un grand entonnoir d'un diamètre approprié à la plaque chauffante est placé au-dessus, de la façon indiquée sur notre dessin (fig. 1).

L'entonnoir fonctionne à la fois comme une cloche protectrice pour le matériel qui est soumis au chauffage et, jusqu'à un certain point, comme régulateur de la température de la plaque. En effet, en l'abaissant ou en le levant, on peut faire varier de quelques degrés la température de la plaque. Enfin, le bec de gaz éteint,

on peut baisser complètement l'entonnoir, ce qui permet de garder la plaque chaude pendant longtemps.

Le thermomètre est placé verticalement dans le tube de l'entonnoir et son extrémité touchant la plaque est protégée par un becher analogue à ceux dont on se sert pour les dosages. Cette manière de le placer correspond le mieux aux conditions auxquelles sont soumises les prises posées sur la plaque chauffante. Nous l'avons préférée à une position horizontale que l'on pourrait donner

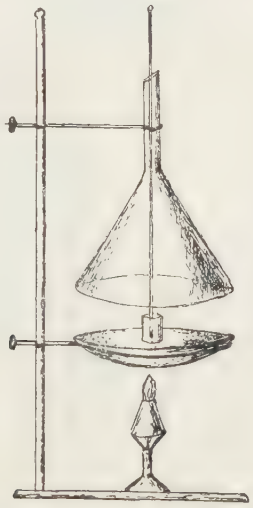


Fig. 1. Plaque chauffante.

au thermomètre en le plaçant dans le sable au-dessous de la rondelle d'amiante. Nous avons pu régler la température de notre plaque chauffante avec la plus grande facilité à 1° ou 2° près. La température est fixe.

Microbaguettes filtrantes. Nous nous sommes servis de microbaguettes filtrantes en porcelaine, de Berlin. Elles nous ont donné une pleine satisfaction pour les dosages gravimétriques. Toutefois, il nous a semblé avantageux de disposer d'autres baguettes qui, étant transparentes, permettraient de surveiller plus aisément le lavage du précipité et sa redissolution (particulièrement important dans la pratique de la méthode volu-

métrique); les microbaguettes filtrantes en quartz étant d'un prix très élevé, nous nous sommes adressés à la maison Schott à Iéna qui a bien voulu nous établir trois modèles différents de ces baguettes que nous reproduisons ici (fig. 2).

Le modèle A possède la plaque filtrante G. 3 surmontée d'une spacieuse coupe en verre (*c*). Ce modèle ne se prête guère aux dosages gravimétriques. L'essorage du précipité est rendu difficile par le fait que le diamètre intérieur de la tige (*t*) est grand. Par

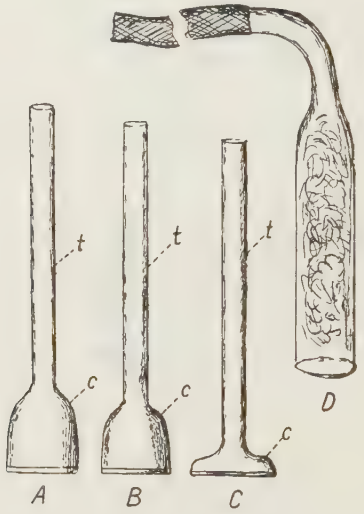


Fig. 2. Microbaguettes filtrantes.

contre cette microbaguette rend de grands services dans le dosage volumétrique. Elle permet le titrage de la solution de l'iodoplatinate par la solution de thiosulfate sans sortir la microbaguette. On peut facilement soit aspirer, soit souffler dans la tige de la baguette et assurer de la sorte une dissolution du précipité et un lavage parfait du filtre durant l'opération. Un petit détail assez avantageux est fourni par le fait qu'au moment du virage du liquide dans le becher, il se trouve une petite réserve de liquide dans la baguette, ce qui évite le danger de dépasser le point de virage.

Le modèle A est surtout à recommander pour lavage du précipité obtenu par la méthode au perchlorate-chloroplatinate.

Le modèle B est muni d'une plaque filtrante G. 4. Les dimensions de la coupe (*c*) sont un peu plus petites que celles du modèle précédent, ce qui rend l'essorage plus facile. Le diamètre intérieur de la tige (*t*) étant grand permet de souffler à l'intérieur, ce qui, toutefois, est assez difficile vu l'exiguité des pores G. 4. Ce modèle nous a rendu de grands services pour les dosages volumétriques du potassium, traité selon la méthode classique. Cette méthode fournit un précipité de chloroplatinate beaucoup plus fin pouvant passer par les pores du filtre G. 3 en occasionnant quelques pertes.

Enfin le modèle C à la plaque filtrante G. 4 possède la coupe de dimensions très réduites et une tige formée d'un tube dont le

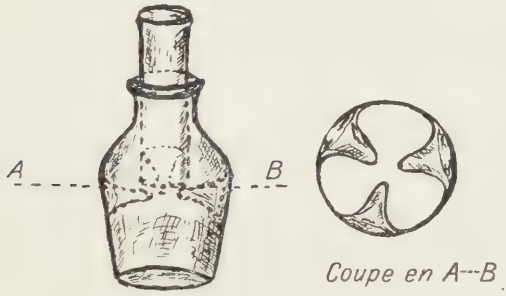


Fig. 3. Support en verre pour le micro-bécher.

diamètre intérieur ne dépasse pas 1 mm. Cette microbaguette peut être considérée comme un modèle parfait pour la filtration microgravimétrique. L'essorage étant excellent, on peut réduire la quantité de liquide de lavage à son strict minimum. Par contre, il est très difficile d'en chasser le liquide en soufflant dans la tige. Pour opérer cette insufflation, nous nous sommes servis d'un tube de verre garni d'ouate étiré et recourbé à son extrémité (D). Il est relié à la tige de la microbaguette par un tuyau de caoutchouc de diamètre approprié et d'une longueur de 10 cm. environ. Ce dispositif a été adopté dans le but d'éviter tout contact direct et toute introduction d'impuretés à l'intérieur de la baguette filtrante.

Il va sans dire que le lavage des microbaguettes, tant en porcelaine qu'en verre, doit être très minutieux afin d'éviter que les pores de leurs plaques filtrantes ne se bouchent. Après chaque

dosage, nous les soumettions à une ébullition dans de l'eau distillée renouvelée 2 ou 3 fois, puis à un lavage à l'eau chaude aspirée à la trompe et finalement à un lavage à l'alcool à 95°.

Dans certains cas, nous avons fait bouillir les filtres dans de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et, enfin, de temps à autre nous procédions à un nettoyage complet avec de l'eau régale étendue de son volume d'eau. Ce nettoyage amène toujours une diminution du poids de la baguette filtrante.

B a i n - m a r i e. On peut utiliser, soit un bain-marie ordinaire, soit, le bain-marie de W. Reich-Rohrwig [25]. Pour placer le becher, nous avons adopté un support en verre dont la fig. 3 reproduit exactement la forme.

[25] Mikrochemie **12**, 189 (1932).

Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in pflanzlichem und tierischem Material.

Von

A. Mayrhofer und A. Wasitzky (unter Mitarbeit von W. Korn).

Aus dem pharmakognostischen Institut der Universität in Wien (Vorstand: Prof. Dr. R. Wasicky).

(Eingelangt am 23. Januar 1936.)

Gelegentlich einer bereits seit mehreren Jahren fortgesetzten Reihe von Untersuchungen über das Vorhandensein von Jod und Fluor in Nahrungsmitteln und anderen tierischen und pflanzlichen Produkten, waren wir bemüht, eine für diese Zwecke besonders geeignete Untersuchungsmethode zu finden. Hinsichtlich der Bestimmung kleiner Jodmengen begnügen wir uns mit dem Hinweise auf die sehr umfangreiche Literatur. Bei unseren bezüglichen Untersuchungen hielten wir uns im wesentlichen an die von Th. v. Fellenberg [1] ausgebaute Methodik. Die Bestimmung kleiner Mengen von Fluor in dem gleichen, bereits für die Jodbestimmung verwendeten Material bereitete uns anfangs größere Schwierigkeiten. Da wir unsere Studien auf einer breiteren Basis durchzuführen beabsichtigten, sollte die Methode nicht zu umständlich sein, mußte aber wegen der im Untersuchungsmaterial zu erwartenden geringen Mengen von Fluor dennoch eine hinreichende Empfindlichkeit und Genauigkeit besitzen. Nach langwierigen systematischen Untersuchungen ist es uns gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, das nach unserer Ansicht den gestellten Anforderungen gerecht wird.

Zu Beginn unserer Versuche benützten wir eine Ätzmethode unter gewichtsanalytischer Bestimmung des Ätzverlustes mit der Mikrowaage. Diese Methode wurde makrochemisch zuerst von Ost [2] in der Weise angewendet, daß er den aus der Probe durch

[1] Mikrochemie **7**, 242 (1929). Biochem. Ztschr. **152**, 116 (1924).

[2] B. **26**, 151 (1893).

Säurezusatz entwickelten Fluorwasserstoff auf eine gewogene Glasplatte einwirken ließ und dann deren Gewichtsverlust bestimmte. Dasselbe Prinzip wurde auch von Wislicenus [3], Leiningen-Westerberg [4] und Sonntag [5] bei ihren Bestimmungsmethoden ausgewertet. Für unsere Zwecke angepaßt, führten wir die Bestimmung in folgender Weise durch.

Die zu untersuchende Substanz oder Asche wird in einem kleinen Platintiegelchen von etwa 20 mm Durchmesser durch Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Das Tiegelchen wird während der Reaktion mit einem kleinen, trichterartigen Glasgefäß bedeckt. Die Zersetzung wird durch Erwärmen des Tiegelchens im Luftbade auf ca. 180—200° unterstützt. Zum Schlusse wird der Gewichtsverlust des gewaschenen und getrockneten Trichterchens auf der Mikrowaage bestimmt. Mit dieser Methode, bezüglich deren Einzelheiten auf die Originalarbeit [6] verwiesen sei, konnten wir Fluormengen bis 0,2 mg mit Sicherheit bestimmen. Der Nachweis derartiger Mengen ist aber bei organisiertem Material oder deren Aschen nicht unmittelbar durchführbar. Es muß zuerst eine Anreicherung an Fluor erfolgen. Zu diesem Zwecke hat sich die Fällung des Fluors aus der Aschelösung mit Lanthanacetat bewährt. Darüber wird noch später berichtet. Leider stößt die Durchführung der Ätzmethode auf Schwierigkeiten, wenn es sich um die Untersuchung von Substanzen handelt, die größere Mengen an Kieselsäure und Erdalkalien enthalten. Bei der Veraschung solcher Proben bilden sich schwer angreifbare Silikate, die einen Aufschluß mit Soda oder Ätznatron notwendig machen. Diese Operation beinhaltet aber die Möglichkeit einer zweifachen Fehlerquelle. Einerseits kann dabei ein Verlust an Fluor, andererseits aber infolge der großen Menge an Salzen eine für die Fällung des Fluors als Lanthanacetofluorid ungünstige Verdünnung entstehen. Um daher eine allgemeine Anwendbarkeit der Methode zu erzielen, versuchten wir das Fluor durch Überführung in Siliciumtetrafluorid von den übrigen Aschenbestandteilen zu trennen. Zunächst bedienten wir uns des Verfahrens von F. P. Treadwell und A. A.

[3] Ztschr. angew. Chem. **14**, 689 (1901).
[4] Chem. Ztg. **26**, 967 (1902).
[5] Arb. d. Reichs-Gesundheitsamtes **50**, 1437 (1917).
[6] Biochem. Ztschr. **204**, 62 (1929).

Koch [7]. Die Zersetzung der Probe erfolgte in einem geeigneten Apparate nach Zusatz von Quarz und Seesand mit wasserfreier Schwefelsäure, das entstandene Siliciumtetrafluorid wurde mittels eines trockenen Luftstromes in eine Vorlage übergeleitet. Die Bestimmung der Kieselfluorwasserstoffsäure erfolgte dann maßanalytisch durch Titration nach Schucht-Möller. Es gelang jedoch auf diese Art nur höchstens zwei Drittel der eingewogenen Fluormenge wiederzufinden. Angeregt durch die über die Destillation von Siliciumtetrafluorid gebrachte Veröffentlichung von J. Casares [8], versuchten wir grobes und feines Glaspulver an Stelle von Quarz und Seesand. Es gelang dadurch, die früheren Schwierigkeiten zu überwinden. Die Versuche führten wir in einem kleinen Apparate [9] durch, bei dem tote Räume möglichst vermieden waren und der Weg vom Zersetzungskolben zu den Absorptionsgefäßen möglichst kurz gewählt war. Die Beschreibung des seit dieser Zeit in einzelnen Teilen noch verbesserten Apparates wird später gebracht. Von unserer ursprünglichen Absicht, die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure zu titrieren, mußten wir jedoch absehen, da bei der kurz gehaltenen Dimensionierung der Apparatur stets kleine Mengen Schwefelsäure mitgerissen werden. Wir leiteten nun das Siliciumtetrafluorid in 5%ige Natronlauge, die alkalische Lösung wurde dann zwecks vollständiger Hydrolyse des Silicofluorids kurze Zeit gekocht, dann neutralisiert. Die Kieselsäure wurde nach der Methode von V. Seemann [10] mit Merkuriamononiumkarbonat abgeschieden, im Filtrat das Fluor als Lanthanacetofluorid gefällt. In dieser Fällung wurde dann das Fluor nach der Ätzmethode gravimetrisch bestimmt. Durch das Gelingen der Destillation des Siliciumtetrafluorids war die Möglichkeit einer weiteren Vereinfachung der Fluorbestimmung gegeben, dahingehend, daß ähnlich wie bei der qualitativen Mikroreaktion auf Fluor nach F. Feigl und P. Krummholz [11] der Siliciumanteil der Verbindung nachgewiesen wurde. Bei dieser Mikroreaktion wird die zu

[7] Ztschr. analyt. Chem. **43**, 469 (1904). S. Penfield: Chem. News **39**, 179.

[8] C. **1930**, I, 559. Ann. Soc. Espan. Fis. Quim. **27**, 290 (1929).

[9] A. Mayrhofer, Chr. Schneider u. A. Wasitzky: Biochem. Ztschr. **251**. 70 (1932).

[10] Ztschr. analyt. Chem. **44**, 378 (1905).

[11] B. **62**, 1138 (1929). Mikrochemie, Pregl-Festschrift, S. 77 (1929).

prüfende Substanz in einem Mikrogasentwicklungsapparate mit konzentrierter Schwefelsäure und feinem Quarzsand zersetzt, das gebildete Silikofluorid in einem Hängetropfen von Wasser aufgefangen. Durch Versetzen des Hängetropfens mit Ammonmolybdatlösung wird die Kieselsäure in Silicomolybdänsäure übergeführt und das Silicium durch Reduktion dieser Verbindung mit Benzidin durch die eintretende Blaufärbung nachgewiesen. Für den quantitativen Nachweis der Kieselsäure sind ähnliche kolorimetrische Bestimmungen ausgearbeitet. Die bekanntesten bezüglichen Methoden lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Bei der einen Gruppe wird die nach Zusatz von Ammoniummolybdat entstandene Gelbfärbung kolorimetrisch mit einem experimentell geeichten Standard einer Pikrinsäurelösung verglichen *. Die Methoden der zweiten Gruppe sind dadurch gekennzeichnet, daß durch geeignete Reduktionsmittel die Silicomolybdänsäure reduziert wird, wobei blau gefärbte Verbindungen entstehen. Dadurch wird die Empfindlichkeit des kolorimetrischen Vergleiches gesteigert **. Auf einem davon abweichenden Prinzipe beruht die Methode von A. Nemec[19], die auf den von Misson[20] sowie Schröder[21] ausgearbeiteten Bestimmungsmethoden von Phosphor in Stahl basiert. Nach dem Verfahren nach Nemec wird die zunächst gebildete Silicomolybdänsäure durch Zusatz von Natriummetavanadatlösung in eine komplexe Silicomolybdänvanadinsäure übergeführt und dann mit

---

* Siehe: A. Jolles und F. Neurath[12], R. Lorenz u. E. Bergheimer[13], E. J. King[14] sowie F. Dienert u. C. Wandenbulke[15].

[12] Ztschr. angew. Chem. **11**, 315 (1898).

[13] Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 95. C. **1924**, II, 1118.

[14] E. J. King u. C. C. Lucas: Journ. Americ. chem. Soc. **50**, 2395 (1928).

[15] Ztschr. analyt. Chem. **81**, 61 (1930). Compt. rend. **176**, 1478 (1928).

** Siehe M. L. Isaaks[16], L. Oberhauser u. A. Schormüller[17], C. Urbach[18].

[16] Bull. de la Soc. de chim. **6**, 156 (1924). C. **1924**, II, 2778.

[17] Ztschr. anorgan. Chem. **178**, 381 (1929); Ztschr. analyt. Chem. **81**, 60 (1930).

[18] Mikrochemie **14**, 189 (1934). L. Pincussen: Biochem. Ztschr. **233**, 344. C. **1935**, II, 3955.

[19] A. Nemec, L. Lanik u. A. Koppovai, Ztschr. analyt. Chem. **83**, 428 (1931).

[20] Chem. Ztg. **32**, 633 (1908).

[21] Stahl und Eisen **38**, 316 (1918).

Natriumthiosulfatlösung reduziert. Bei allen diesen Methoden, die sich zumeist mit der Bestimmung von Kieselsäure in Trinkwässern beschäftigen, muß auch auf die Gegenwart von Phosphorsäure wegen ihres ähnlichen analytischen Verhaltens Rücksicht genommen werden. Es wurden daher von den einzelnen Autoren verschiedene Maßnahmen vorgeschlagen, um den störenden Einfluß der Phosphorsäure auszuschalten. In unserem Falle liegen die Verhältnisse bedeutend einfacher, da wir mit der Gegenwart von Phosphorsäure nicht zu rechnen brauchen. Diesbezügliche durchgeführte experimentelle Untersuchungen haben ergeben, daß bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen Phosphorverbindungen nicht übergehen. Zuerst versuchten wir nun die als exakte kolorimetrische Bestimmungsmethode für Phosphor bekannte Methode von Bell-Daisy-Briggs[22] für die Bestimmung der Kieselsäure auszuwerten. Die dazu notwendigen Reagenzien haben folgende Zusammensetzung:

1. Sulfatmolybdänreagens: 20 g Ammoniummolybdat werden in 240 g destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird ein Gemisch von 60 g konzentrierter Schwefelsäure mit 100 ccm destilliertem Wasser hinzugefügt.

2. Hydrochinonlösung: 1 g Hydrochinon wird in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst, die Lösung wird mit 2 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Hydrochinonlösung ist öfters zu erneuern.

3. Natriumsulfitlösung: 40 g Natriumsulfit werden in 200 ccm destilliertem Wasser gelöst.

Als kolorimetrische Vergleichslösung kann eine genau eingestellte Natriumsilikatlösung oder eine solche von Silicomolybdänsäure in 2%iger Schwefelsäure verwendet werden. Die Silicomolybdänsäure wird aus der durch Versetzen von Natriumsilikat mit Ammoniummolybdat in der Siedehitze hergestellten Lösung durch Aussalzen mit Ammoniumnitrat gewonnen.

Die Bestimmung der Kieselsäure wurde mit einigen Abweichungen von der Originalmethode[22] in folgender Art durchgeführt. Die nach der Destillation des Silicofluorids erhaltene alkalische Absorptionslösung, die nach beendigter Reaktion das gesamte

[22] A. P. Briggs: Journ. biol. Chem. **53**, 13. C. **1922**, IV, 729. Journ. biol. Chem. **59**, 255. C. **1924**, II, 738.

Fluor und die äquivalente Menge an Silicium — entsprechend SiF_4 — enthält, wurde in einer Platinschale auf 3 ccm eingeengt, dann restlos in eine Eprouvette übergespült, mit 1 ccm Sulfatmolybdänreagens versetzt und fünf Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Reaktion des Gemisches muß sauer sein. Dies ist meist der Fall, da die im Sulfatmolybdänreagens enthaltene Schwefelsäure zum Ansäuern der Lösung gewöhnlich ausreicht. Sollte dies nicht der Fall sein, so setzt man im Verhältnis 1:4 verdünnte Schwefelsäure (ca. 0,5 ccm) zu. Nach Abkühlen der Lösung werden 5 ccm Hydrochinonlösung und 1 ccm der Sulfitlösung hinzugefügt. Zum Schlusse wird auf 20 ccm aufgefüllt. Bei Verwendung von Natriumsilikatlösung als Standard wird eine entsprechende Menge der Lösung mit den gleichen Mengen Reagentien wie oben behandelt. Bei Verwendung von Silicomolybdänsäure als Standard entfällt natürlich der Zusatz von Sulfatmolybdänreagens, sowie das Erwärmen im Wasserbade. Nach einer halben Stunde wird der kolorimetrische Vergleich durchgeführt. Die Methode liefert bei einiger Übung brauchbare Werte. Ein Nachteil derselben liegt darin, daß die optimale Ablesungszeit besonders bei größeren Kieselsäuremengen ziemlichen Schwankungen unterworfen ist. Bei Nichtbeachtung dieses Umstandes sind daher leicht Fehler möglich.

Bezüglich der Standardlösungen wäre noch zu bemerken, daß die Natriumsilikatlösung wegen ihrer starken Alkalinität nur kurze Zeit in Glasflaschen haltbar ist, da ziemlich rasch Kieselsäure aus dem Glase herausgelöst wird. Die Silicomolybdänsäurelösung zeigt bessere Haltbarkeit.

Von den vorher angeführten Mängeln frei ist das Verfahren nach C. URBACH [18]. — Allerdings konnten wir die Bestimmung der Kieselsäure nicht wie C. URBACH stufenphotometrisch durchführen. Mangels eines derartigen Präzisionsapparates fertigten wir uns zur kolorimetrischen Auswertung die später beschriebene, aus Kupfersulfatlösung, Ammoniak und Pikrinsäure bestehende Farbstandardlösung an. — Bei dieser Methode erreicht die Farbintensität sehr kurze Zeit nach Ausführung der Reaktion ihr Maximum und bleibt längere Zeit unverändert bestehen. Zur Durchführung der Farbreaktion auf Kieselsäure werden Lösungen nachstehender Zusammensetzung verwendet.

A. Ammoniumsulfatreagens: 10 g Ammoniummolybdat werden in 200 ccm phosphatfreier Normal-Schwefelsäure gelöst.

B. Hydrochinonlösung: 4 g Hydrochinon löst man unter Zusatz von 0,2 ccm konz. Schwefelsäure in 200 ccm destilliertem Wasser. Die Lösung ist häufig zu erneuern.

C. Karbonatsulfitlösung: 15 g wasserfreies Natriumsulfit werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 400 ccm einer 20%igen Lösung von wasserfreiem Natriumkarbonat und filtriert. Das Reagens ist, gut verschlossen aufbewahrt, ungefähr zwei Wochen lang haltbar. Es ist nach dieser Zeit zu erneuern. Die Prüfung auf Reinheit der Reagenzien wird mittels eines Blindversuches durchgeführt. 5 ccm Ammonmolybdatlösung (A) werden mit 5 ccm Hydrochinonlösung (B) und nach 5 Minuten mit 25 ccm Karbonatsulfitlösung (C) versetzt. Es darf keine Blaufärbung der Lösung auftreten. Die Auslösung der Farbreaktion auf Kieselsäure wird nach dieser Methode in folgender Weise durchgeführt. 30 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit 5 ccm Ammonmolybdatlösung (A) versetzt. Nach einigen Minuten ist die Bildung der Silicomolybdänsäure eingetreten. Die erfolgte Reaktion ist an der Gelbfärbung der Lösung zu erkennen. Nun erfolgt Zusatz von 5 ccm Hydrochinonlösung (B), dabei geht die Färbung je nach dem Gehalte an Kieselsäure in ein mehr oder minder dunkles Grün über. Nach Hinzufügen von 32 ccm Karbonat-Sulfitlösung (C) wird mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Die Farbe der Lösung geht in reines Blau über und erreicht bereits nach 10 Minuten das Maximum der Farbintensität. Die nach dieser Arbeitsweise durchgeführten Versuche führten zu einwandfreien Resultaten.

Die kolorimetrische Bestimmung der Kieselsäure vereinfachten wir dadurch, daß wir statt der früher beschriebenen Vergleichslösungen aus Natriumsilikat oder Silicomolybdänsäure eine durch lange Zeit haltbare, im Farbtone mit der Probelösung vollkommen übereinstimmende Standardlösung verwendeten, die eine wässerige Lösung von Kupferoxydammoniak mit geringen Mengen an Pikrinsäure darstellt. Als Standlösungen dazu dienen:

I. Kupfersulfatlösung: 4 g wasserfreies Kupfersulfat werden in 200 g dest. Wasser gelöst.

II. Pikrinsäurelösung: 0,5 g Pikrinsäure löst man in 250 g dest. Wasser.

Aus diesen Standlösungen werden die Vergleichslösungen in nachfolgender Weise hergestellt.

25 ccm der Kupfersulfatlösung (I) werden mit destilliertem Wasser auf 50 ccm verdünnt. Von dieser Lösung werden steigende Mengen in zwölf vollkommen gleiche Eprouvetten einpipettiert. Dann wird Ammoniak solange tropfenweise zugesetzt, bis der entstandene Niederschlag von Kupferhydroxyd in Lösung gegangen ist. Nun wird auf 9.5 ccm aufgefüllt und die entsprechende Menge — am besten ebenfalls mit gleichem Volumen Wasser verdünnter — Pikrinsäurelösung (II) zugefügt. Nach Zusatz der Pikrinsäurelösung wird in jeder Eprouvette das Flüssigkeitsvolumen auf 10 ccm aufgefüllt. Die später gebrachte Tabelle I zeigt die bei unseren Versuchen ermittelten Werte. Die gebrachten Zahlen sollen aber nur als Direktiven die ungefähre Zusammensetzung der Standardlösungen und deren Beziehungen zu den ermittelten Siliciumwerten und indirekt dem Fluorgehalt aufzeigen. Die Einstellung der Kupfersufat-Pikrinsäureverdünnungen hat unbedingt mit einer frisch hergestellten, auf ihren Gehalt genau geprüften Natriumsilikatlösung zu geschehen. Zur endgültigen kolorimetrischen Auswertung auf Farbgleichheit zwischen den farbähnlichsten Gliedern der Vergleichsreihe und der Probe hat sich der als „Koloriskop“ der Firma Leitz, Wetzlar, bezeichnete einfache Apparat sehr gut bewährt. Derselbe besteht aus einem prismatischen Gehäuse, in das zwei gleich dimensionierte, graduierte Proberöhrchen eingestellt werden. In der Rückwand ist in einem Ausschnitte ein Milchglasscheibchen angebracht, durch welches die Beobachtung im diffusen Lichte ermöglicht ist. Durch den an der Vorderseite des Gehäuses angebrachten Sehschlitz werden die beiden Flüssigkeiten nebeneinander beobachtet. Durch Verdünnen einer konzentrierteren Lösung in der graduierten Eprouvette bis zur Farbengleichheit mit der Vergleichslösung lassen sich auch Konzentrationsunterschiede bestimmen. Um eventuell auftretende ganz geringe Unterschiede in den Farbtönen zu eliminieren, schalteten wir vor die Milchglasscheibe ein „Lifa“-Grünfilter Nr. 208. Der Apparat und die künstliche Lichtquelle wurden auf einer Platte fixiert, um stets unter den gleichen Belichtungsverhältnissen

arbeiten zu können. Unter diesen Versuchsbedingungen der Auslösung der Farbreaktion und dem Vergleiche mit dem Kupferoxydammoniakstandard ist es möglich, noch Unterschiede von 10 γ Fluor (wie auch aus der späteren Tabelle I zu ersehen ist) zu erkennen.

Nach diesen mehr in Form von Richtlinien gehaltenen Erläuterungen sei die Durchführung einer derartigen Bestimmung unter gleichzeitiger Beschreibung der Apparatur gebracht. Betont sei, daß bei dem Veraschungsverfahren auf die gleichzeitige Bestimmung von Jod weitgehendst Rücksicht genommen wurde. Bezüglich der Einzelheiten der Durchführung der Jodbestimmung sei auf die in Fußnote 6 und 9 zitierten Veröffentlichungen hingewiesen.

Das zu untersuchende Material — bei unseren Untersuchungen vorwiegend Pflanzenmaterial im Ausmaße von 50—100 g lufttrockener Substanz — wird in einer geräumigen Schale aus rostfreiem Stahl mit einem Fünftel des Gewichtes 33%iger Natronlauge solange durchgemischt, bis das Untersuchungsmaterial gleichmäßig durchfeuchtet ist. Das Gemisch wird im Trockenschranke vollständig getrocknet und dann über kleiner Flamme vorsichtig verkohlt. Es ist vorteilhaft, das Erhitzen wiederholt einzustellen und nach dem Erkalten die angekohlte Substanz mit einem Pistill zu grobem Pulver zu zerdrücken, um auf diese Weise die von der Kohle eingeschlossenen Teilchen ebenfalls der Verbrennung zuzuführen. Nach vollendeter Verkohlung bringt man das Pulver unter Nachspülen mit heißem Wasser quantitativ in ein Becherglas und erhitzt die Aufschwemmung einige Zeit auf dem Wasserbade. Sodann wird ganz schwach mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung mit einer Sodalösung wieder alkalisch gemacht. Es entsteht ein voluminöser Niederschlag von Erdalkalikarbonaten und Phosphaten, der die kolloidal gelösten unvollständigen Verbrennungsprodukte adsorbiert. Dadurch erfolgt eine weitgehende Klärung und Entfärbung der Lösung. Nach längerem Stehen auf dem Wasserbade filtriert man nach vollständigem Absetzen des Niederschlages durch eine Nutsche, in die ein quantitatives Filter (Schwarzband, Schleicher u. Schüll) eingelegt ist. Die Lösung wird eingedampft und der Trockenrückstand zur Entfernung der letzten Reste von Kohle ganz schwach geglüht. Der aus der restlichen Kohle und den unlöslichen Salzen beste-

hende Niederschlag wird im Trockenschranke getrocknet und dann ebenfalls verascht. Soll in der Substanz eine Bestimmung des Jodgehaltes vorgenommen werden, so wird die Asche wiederholt mit 90%igem Alkohol ausgekocht und im alkoholischen Extrakt nach der in den zitierten Veröffentlichungen 6 und 9 angegebenen Methodik die Jodbestimmung vorgenommen. Zur Fluorbestimmung wird die Asche, bezw. der nach der Alkoholextraktion zurückgebliebene Anteil oder ein aliquoter Teil derselben (5—7 g) in einer Porzellanschale in warmem Wasser aufgenommen. Man erwärmt auf dem Wasserbade und versetzt zur Zerlegung der Karbonate tropfenweise unter Umrühren mit verdünnter Essigsäure. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung löst man darin ein Stück festen Ammoniumazetats. Ohne von dem nach Zusatz der Essigsäure ungelöst gebliebenen Anteil abzufiltrieren, versetzt man mit 5%iger Lanthanazetatlösung (5 g Lanthanazetat gelöst in 90 g destilliertem Wasser + 5 ccm Eisessig), bis keine weitere Fällung eintritt und säuert durch Zusatz von 3—4 ccm Eisessig stärker an. Das Reaktionsgemisch wird am Wasserbade eingedampft und der Abdampfrückstand eine Stunde bei 120° getrocknet. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in warmem, ammonazetathältigem Wasser aufgenommen, die Lösung samt Niederschlag wird quantitativ in ein Zentrifugierröhrchen gespült. Nach dem Abzentrifugieren wird der Niederschlag unter jedesmaligem Zentrifugieren mehrmals mit essigsäurehältigem Wasser, dann mit destilliertem Wasser, mit 60%igem und 96%igem Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Der Niederschlag wird hierauf durch Erwärmen im Trockenschrank vollständig vom Äther befreit, quantitativ in ein Platintiegelchen gebracht, schwach geglüht und dann in den Zersetzungskolben des Destillationsapparates gefüllt. Zentrifugierröhren und Platintiegel werden zwecks restloser Entfernung der noch etwa anhaftenden geringen Niederschlagsmengen mit feinem Glaspulver nachgespült und dieses ebenfalls in das Zersetzungskölbchen gebracht.

Die zur Destillation des Siliciumtetrafluorids verwendete Apparatur ist unter Berücksichtigung der seit der letzten Veröffentlichung[9] angebrachten Verbesserungen folgendermaßen beschaffen.

In den Zersetzungskolben K, von ungefähr 30 ccm Fassungsraum

(Abb. 1), ist eine Glasfilterplatte (Nr. 1) eingeschmolzen. Auf diese wird das Untersuchungsmaterial gebracht; die zur Zersetzung notwendige Schwefelsäure wird durch den am oberen Glasschliffe angebrachten Tropftrichter zufließen gelassen. Durch das in den unteren Teil des Zersetzungskölbchens (K) einmündende Rohr wird ein

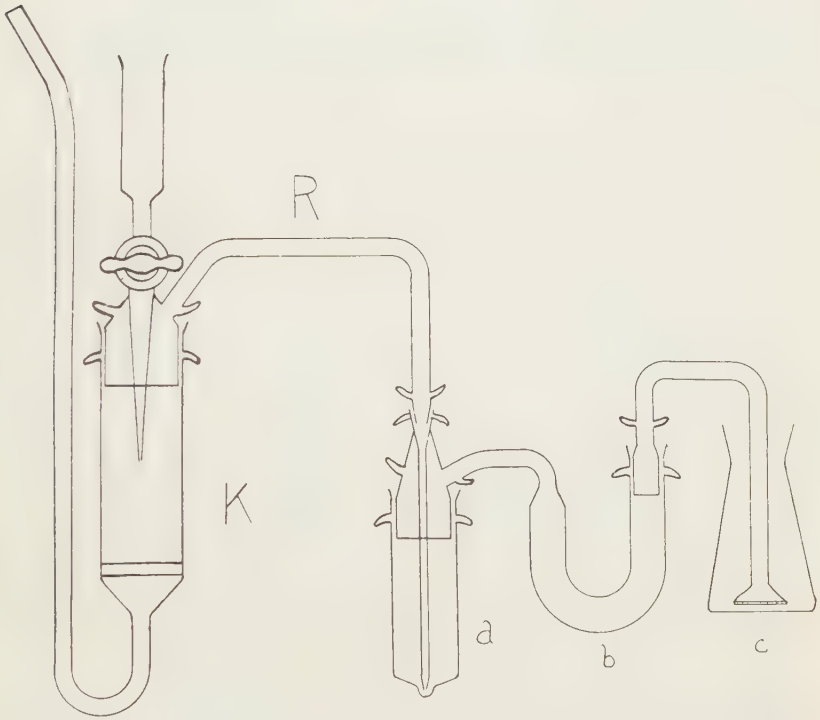


Abb. 1 (zwei Drittel der natürlichen Größe).

vollkommen trockener Luftstrom, zwecks gründlicher Durchmischung des Reaktionsgemisches und Überführung des entstehenden Siliciumtetrafluorids, in die Absorptionsgefäße eingeleitet. Am oberen Glasschliffe ist ein Ableitungsrohr R angesetzt, das zum Rückfluß der kondensierten Schwefelsäure zunächst etwas schräg nach aufwärts führt, dann rechtwinkelig abgebogen ist. Es führt in das Absorptionsgefäß a bis fast auf den Grund desselben. Letzteres besitzt einen Fassungsraum für ungefähr 6—8 ccm Flüssig-

keit. Am Boden des Gefäßes befindet sich eine napfförmige Ausbuchtung, die mit einem Tropfen Quecksilber beschickt ist, in den das Ende des Einleitungsrohres eintaucht. Dieser Quecksilberverschluß sollte bei dem früheren Luftdurchleitungssystem in erster Linie ein Zurücksteigen der vorgelegten Absorptionsflüssigkeiten möglichst verhindern. Bei der derzeit verwendeten und im nachfolgenden beschriebenen Apparatur ist jedoch diese Vorsichtsmaßnahme nicht notwendig und muß unterbleiben, wenn an der Innenseite versilberte Absorptionsgefäße verwendet werden. Mit dem Kölbchen a durch Glasschliff verbunden, ist das U-Rohr b mit einem Fassungsraum für ungefähr 4—5 ccm Flüssigkeit. Das zum Schlusse folgende kleine Erlenmeyer-Kölbchen c dient dazu, Spuren des übergetriebenen Gases, die bei zu raschem Durchleiten von Luft mitgerissen worden sein könnten, zu absorbieren. Bei Blindversuchen, die zur Kontrolle immer durchgeführt wurden, konnte besonders bei länger in Gebrauch stehenden Apparaten beobachtet werden, daß durch die vorgelegte Natronlauge Kieselsäure aus den Absorptionsgefäßen herausgelöst wurde. Dadurch wäre eine bedeutende Fehlerquelle für zu hohe Resultate gegeben. Um diese Möglichkeit auszuschalten, haben wir die zum Auffangen des Siliciumtetrafluorids bestimmten Apparaturen an der Innenseite bis über die voraussichtliche Höhe des Niveaus der Vorlageflüssigkeit mit einem Silberspiegel versehen. Die Versilberung kann in einfacher Weise durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung mit Seignettesalzlösung durchgeführt werden *.

Das Zersetzungskölbchen K wird bei der Destillation in einem massiven, ausgehöhlten, mit etwas Sand beschickten Eisenblock, in dem zur Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur ein Thermometer eingepaßt ist, erhitzt. Um die auftretende Wärmestrahlung abzuschwächen, ist der Block mit Asbestpapier umwickelt und gegen die Vorlagegefäße mit einer Asbestplatte abgeschirmt (Abb. 2).

Die zum Einleiten von Luft bestimmte Apparatur haben wir nun folgendermaßen gegenüber der früheren umgebaut (Abb. 2).

---

* Siehe F. P. Treadwell: Analytische Chemie. I. Bd., S. 363, 9. Aufl. E. Schmidt: Pharmazeut. Chemie. I. Bd., S. 1105, 5. Aufl.

In eine große Flasche wird durch einen nahe am Boden vorhandenen Tubus mittels eines Gummischlauches Wasser direkt von der Wasserleitung gedrückt. Im oberen Flaschenhalse befindet sich in einem doppelt durchlochten Gummistopfen ein Ableitungsrohr für die Luft, sowie ein offenes Quecksilbermanometer mit ca. 5 mm Lichtweite des Glasrohres. Zur Sicherheit kann auch eine Reserveflasche mittels eines T-Stückes in das System eingeschaltet werden. Der Überdruck in der Flasche wird bei der Destillation bei ungefähr 100 mm Quecksilbersäule gehalten. Als Trocknungs-

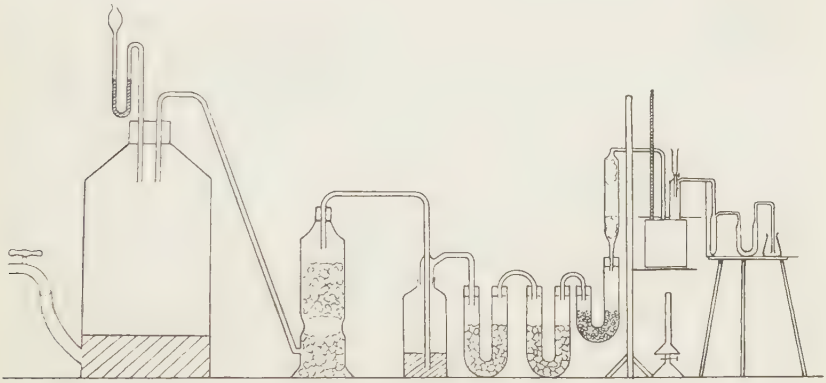


Abb. 2 (stark verkleinert).

apparatur sind zwischen Gasometer und Destillationsapparat ein mit geschmolzenem Chlorkalzium und Natronkalk beschickter Trockenturm, eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, zwei U-Rohre mit geschmolzenem Chlorkalzium, ein mit Glasperlen und etwas Schwefelsäure gefülltes U-Rohr und zum Schlusse ein mit Phosphorpentoxyd, unter Freilassung eines entsprechenden Kanales, beschicktes, waagrecht eingepaßtes Rohr eingeschaltet. Diese große Vorsicht beim Trocknen des Luftstromes ist deswegen notwendig, weil bereits durch geringste Feuchtigkeitsmengen Verluste durch Bildung von Siliciumoxyfluorid eintreten können. Die Luftzufuhr wird durch zwei in der Trocknungsapparatur angebrachte Klemmschrauben geregelt.

Die Destillation des Fluors als Siliciumtetrafluorid geschieht nun in folgender Weise. Die auf Fluor zu untersuchende, vollkommen getrocknete Substanz oder bei Untersuchungen von Naturstoffen der aus der Asche mit Lanthanazetat in der vorher beschriebenen Weise erhaltene Niederschlag + Ungelöstes wird mit ungefähr der gleichen Menge groben und feinen Glaspulvers, sowie mit etwa 0,5—1 g entwässertem Kupfersulfat, zwecks Bindung des bei der Zersetzung freiwerdenden Reaktionswassers, gemischt und in den Zersetzungskolben gefüllt. Das mit dem Untersuchungsmaterial beschickte Kölbchen erhitzt man nochmals eine halbe Stunde im Trockenschrank, um jede Spur von Feuchtigkeit zu vertreiben. Die Absorptionsgefäße werden mit frisch bereiteter 5%iger Natronlauge beschickt, und zwar Kölbchen a mit 3 ccm, das U-Rohr b mit 2 ccm Lauge, das Kölbchen c mit 1 ccm Lauge + 4 ccm destilliertem Wasser. Nach dem Zusammenschließen der Apparatur werden durch den Tropftrichter 5 ccm wasserfreier Schwefelsäure in das Zersetzungskölbchen zufließen gelassen und dann der sorgfältig getrocknete Luftstrom in mäßigem Tempo (1 bis höchstens 2 Bläschen pro Sekunde) durchgeleitet. Nun beginnt man mit dem Erhitzen des Eisenblocks, in den das Zersetzungskölbchen beim Zusammenschalten der Apparatur gebracht worden ist. Das Erhitzen geschieht auf eine Temperatur von 180° bis höchstens 200° während der Destillation. Nach 1½—2stündiger Dauer ist die Zerstörung der Fluoride und das Übertreiben des Fluorsiliciums beendet. Nach dem Abdrehen der Flamme wird während des Abkühlens noch durch eine Viertelstunde ein rascher Luftstrom (4—5 Blasen in der Sekunde) durchgeleitet. Beim Abschalten der Luftzufuhr und Zerlegung der Apparatur ist besonders darauf zu achten, daß die Flüssigkeit aus den Absorptionsgefäßen nicht in das Zersetzungskölbchen zurücksteigt. Die vorgelegten Flüssigkeiten werden aus den Absorptionsgefäßen in eine Platinschale gespült und darinnen auf 3—4 ccm eingedampft. Bei geringen Fluorgehalten können mehrere Destillate aus einer größeren Menge Asche zur kolorimetrischen Endbestimmung des mit dem Fluor übergegangenen Siliciums vereinigt werden.

Bezüglich der zur Destillation verwendeten Schwefelsäure und Glaspulver wäre zu betonen, daß dieselben frei von Fluor sein

müssen. Die zur Zersetzung nötige konzentrierte Schwefelsäure wird vor ihrer Verwendung durch Erhitzen in der Platinschale bis zum Entweichen weißer Dämpfe und Erkaltenlassen im Exsikkator über Phosphorpentoxyd entwässert. Das grobe und feine Glaspulver stellten wir uns aus von der Gelatineschicht befreiten Photoplatten her. Zwecks Entfernung der häufig vorhandenen geringen Fluormengen wurden die Glaspulver zuerst mit Salzsäure abgeraucht, dann durch zwei Tage mit heißer Chromschwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, zuletzt mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen.

Die Prüfung der Reagenzien auf die Abwesenheit von Fluor wird qualitativ nach der Methode von Feigl [11] durchgeführt.

Die als Vorlage verwendete Natronlauge muß wegen der auf dem Nachweise des Siliciums basierenden indirekten Fluorbestimmung frei von Kieselsäure sein. Die Natronlauge wird vor jedem Versuche durch Auflösen von analysenreinem Natriumhydroxyd in destilliertem Wasser in der Platinschale frisch bereitet. Sollte kein kieselsäurefreies Natriumhydroxyd zur Verfügung stehen, so ist für die als Absorptionsflüssigkeit zu verwendende Menge der Silicium-, bezw. äquivalente Fluorgehalt in der später geschilderten Weise kolorimetrisch zu ermitteln und diese Menge bei der Endbestimmung in Abzug zu bringen.

Um Fehlerquellen aus der Versuchsanordnung auszuschließen, ist es ebenfalls notwendig, Destillationen mit den zu verwendenden Reagenzien als Blindversuche durchzuführen.

Die kolorimetrische Bestimmung des als Fluorsilicium überdestillierten Siliciums und dadurch indirekt des Fluors wird in den vereinigten Absorptionsflüssigkeiten in nachfolgender Weise bestimmt. Nachdem bei den Untersuchungen von veraschten organischen Naturprodukten meist nur mit ganz geringen Anteilen von Fluor (50—200 γ F) in der verhältnismäßig geringen Menge des zur Zersetzung verwendeten Niederschlages zu rechnen ist, wird der kolorimetrische Vergleich nicht wie früher beschrieben in 100 ccm, sondern in 10 ccm Flüssigkeit durch Vergleich in Eprouvetten mit einer in vollkommen gleich dimensionierte Proberöhrchen gefüllten kolorimetrischen Reihe mit je 10 γ Fluor entsprechenden Farbenunterschieden des früher beschriebenen

Kupferoxydammoniak-Farbenstandards (wie die Mischung Kupfersulfat + Ammoniak + Pikrinsäure kurz benannt sei) durchgeführt. Es werden die Absorptionsflüssigkeiten mit destilliertem Wasser in einer Platinschale auf ungefähr 3 ccm eingedampft und dann mit möglichst wenig Waschwasser in eine einwandfreie, vorher mit Chromschwefelsäure gereinigte und getrocknete Eprouvette gespült. Hierauf wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Nun setzt man 1 ccm Ammonmolybdatlösung (Reagens A, nach der früher beschriebenen Methode URBACH) und 1 ccm Hydrochinonlösung (Reagens B) zu. Nach fünf Minuten erfolgt der Zusatz von 3 ccm der Karbonat-Sulfitlösung (Reagens C). Nach 10 Minuten erfolgt der Vergleich mit der kolorimetrischen Reihe des Kupferoxydammoniakstandards. Bei größeren Fluormengen kann unter Berücksichtigung der durchgeführten Verdünnung ein aliquoter Teil des Destillates verwendet werden.

Anschließend an diese allgemeinen Ausführungen seien als Beispiele Beleganalysen gebracht. Das Prinzip unserer Methode beruht, wie bereits gesagt, auf dem Nachweise des bei der Destillation als Fluorsilicium übergegangenen Siliciums entsprechend nachfolgenden Glechungen:

$$4\,NaF + SiO_2 + 2\,H_2SO_4 = SiF_4 + 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$
$$3\,SiF_4 + 4\,NaOH = 2\,Na_2SiF_6 + Si(OH)_4$$
$$Na_2SiF_6 + 4\,NaOH = 6\,NaF + Si(OH)_4$$

Nach der Relation Si = 4 F wurde zuerst die Einstellung des Kupferoxydammoniakstandards durchgeführt. Von einer Natriumsilikatlösung mit dem Gehalte von 0,4741 g SiO_2 = 0,2215 g Si in 100 ccm wurden 5 ccm mit destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt, davon 2 ccm entnommen, mittels Ammonmolybdat + Hydrochinon- + Karbonatsulfitlösung die Farbenreaktion auf Kieselsäure ausgelöst, dann auf 100 ccm aufgefüllt. Diese 100 ccm enthielten also 443 γ Si, entsprechend einem Gehalt von 1200 γ F auf SiF_4 bezogen. Von dieser Lösung wurden mit einer Mikropipette 0,8 ccm, 1,6 ccm usw. in vollkommen gleiche Eprouvetten eingefüllt und auf je 10 ccm aufgefüllt. Die Zusammensetzung der farbengleichen Kupferstandardlösung ist aus Tabelle I ersichtlich.

Tabelle I.

Standardlösung Nr.	Zusammensetzung von 10 ccm der Standardlösung			Natriumsilikatlösung enthaltend in 100 ccm 443 γ Si = 1200 γ F + Reagens		
	Kupfersulfatlösung mit 1% wasserfreiem $CuSO_4$; verbrauchte ccm	Pikrinsäurelösung mit 0·1% Pikrinsäure, verbrauchte ccm	Wasser + Ammoniak auf ccm	verwendete ccm obiger Lösung	Wasser auf ccm	entsprechend γ Fluor
	I	II	III	IV	V	VI
1	0,15	0,01	10	0.8	10	9,6
2	0,30	0 02	10	1,6	10	19,2
3	0.5	0,02	10	2,4	10	28,8
4	0,8	0,03	10	3,4	10	40,8
5	1,0	0,04	10	4,3	10	51,6
6	1,2	0,06	10	5,0	10	60,0
7	1,4	0,08	10	6,0	10	72,0
8	1,6	0.10	10	6,8	10	81,6
9	1,8	0,12	10	7,6	10	91,2
10	2,0	0,14	10	8,4	10	100,8
11	2,2	0,16	10	9,2	10	110,4
12	2,4	0,18	10	10,0	10	120,0

Von Nr. 4 der Standardlösung ab zeigt der Zusatz der Kupfersulfatlösung eine lineare Kurve. Die ersten drei Glieder der kolorimetrischen Reihe zeigen nicht diese Gesetzmäßigkeit. Es dürfte dies auf den schon ziemlich schwachen Farbton zurückzuführen sein. Es ist auch empfehlenswert, diese, nur wenn unbedingt notwendig, zu verwenden. Das Vergleichsoptimum liegt bei Nr. 5 bis 7, also bei einem Gehalt von ca. 22 γ Si = 60 γ F. Wie bereits früher angeführt, sind diese obigen Zahlen der Kolonne I und II nicht als absolute, jedesmal genau zu erreichende Zahlen anzusprechen, sondern sind als Richtlinien für die Herstellung der Standardlösung aufzufassen, die sich bei unseren Versuchen ergeben haben.

Bemerkt sei noch, daß mit diesen Standardlösungen auch Dauervergleiche über die Beständigkeit der nach den früher geschilderten Methoden durchgeführten Farbenreaktion auf Kieselsäure durchgeführt werden können.

Nachstehend seien auch Analysen angeführt, die ersehen lassen, daß die Gegenwart von Fluor in den Mengenverhältnissen, wie wir solche bei der Destillation als Siliciumtetrafluorid erhalten, auf den Farbton der Kieselsäurereaktion keinen Einfluß ausüben.

Es wurde, wie aus Tabelle II ersichtlich ist, eine Natriumsilikatlösung mit dem Gehalt von 443 γ Si in 100 ccm mit 2652 γ Natriumfluorid versetzt, so daß damit das Verhältnis Si : 4 F gegeben war. Aus dieser Lösung wurden Verdünnungen mit den in Kolonne 1 angegebenen Gehalten auf Fluor umgerechnet erhalten.

Tabelle II.

Natriumsilikatlösung enthaltend in 100 ccm 443 γ Si entsprechend 1200 γ F nach dem Destillationsverfahren		
Berechnete Fluormenge in der Auffüllung nach Zusatz der Reagenzien In 10 ccm γ F	Farbengleichheit mit Standardlösung Nr. der Tabelle I	Gefundener Gehalt an γ F in 10 ccm
60	6	60
120	11	110
30	3	28
48	5	51
72	7	72
600	6	60
240	zwischen 2 und 3	250 (190—290)
480	5	516
720	7	720

Bei den letzten vier in obiger Tabelle angeführten Werten wurde der kolorimetrische Vergleich nach entsprechender Verdünnung vorgenommen.

In gleicher Weise wurde eine Natriumsilikofluoridlösung verwendet.

Tabelle III.

Natriumsilikofluoridlösung enthaltend in 100 ccm 368 γ Si = 1000 γ F nach dem Destillationsverfahren		
Berechnete Fluormenge in der Auffüllung nach Zusatz der Reagenzien In 10 ccm = γ F	Farbengleichheit mit Standardlösung Nr. ..... der Tabelle I	Gefundener Gehalt an γ F in 10 ccm
15	zwischen 1 und 2	10—19 (14 γ)
30	zwischen 2 und 3	19—29 (25 γ)
45	zwischen 4 und 5	40—50 (45 γ)
60	6	60 γ
75	zwischen 7 und 8	72—82 γ
90	9	91 γ
100	10	100 γ

Zum Schlusse seien in Tabelle IV noch Versuchsergebnisse gebracht, bei welchen eingewogene Mengen von Natriumfluorid der Destillation unterworfen wurden, die festgestellten Mengen an Si erscheinen darinnen bereits auf die entsprechenden Fluormengen (4 F = Si) umgerechnet.

Tabelle IV.

Einwaage an NaF in mg	Berechnete Menge an Fluor in mg	Gefundene Menge an Fluor in mg	Gefundene Menge an Fluor in Prozenten
4,899	2,216	2,200	99,3 %
1,268	0,574	0,550	95,9 %
1,305	0,590	0,600	101,7 %
3,086	1,396	1,320	94,6 %
2,426	1,098	1,100	100,2 %
2,401	1,086	1,000	92,1 %
1,192	0,539	0,550	102,0 %

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, zeigen die einzelnen Bestimmungen eine weitgehende Übereinstimmung und zwar in einem Grenzbereiche, der für Untersuchungen biologischer Natur als vollkommen genügend bezeichnet werden kann. Bezüglich der durchgeführten Pflanzenanalysen sei auf die bereits wiederholt zitierten Veröffentlichungen in der Biochemischen Zeitschrift[6, 9] hingewiesen. Weitere Analysen von Pflanzen, Wässern, Bier, Wein etc. werden ebenfalls anderweitig veröffentlicht.

Zusammenfassung.

Zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen von Fluor in Naturstoffen organischer Herkunft, wird nach einem kurzen Überblicke über verschiedene, von mikrochemischen Gesichtspunkten aus durchgeprüfte Methoden ein Verfahren angegeben, bei dem die Mengen an Fluor indirekt auf Grund einer kolorimetrischen Bestimmung von Silicium errechnet werden. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß die vorhandenen Mengen Fluor mit Glaspulver und Schwefelsäure als Siliciumtetrafluorid überdestilliert und in Natronlauge aufgefangen werden. Der Nachweis des Siliciums geschieht in der Absorptionsflüssigkeit durch eine Farbreaktion

mit Ammonmolybdat-, Hydrochinon- und Karbonatsulfitlösung. Die quantitative Ermittlung geschieht durch den kolorimetrischen Vergleich mit einer Reihe von Verdünnungen einer Standardlösung von gleichem Farbton. Letztere wird durch Mischen einer Kupfersulfatlösung mit Ammoniak bis zum Wiederauflösen des Niederschlages unter Zusatz von ganz geringen Mengen an Pikrinsäure und entsprechende Verdünnung hergestellt, dann gegen eine Natriumsilikatlösung von genau bestimmtem Gehalte geeicht. Der Wert des Farbstandards wird gleichzeitig auf die entsprechende Menge Fluor (Si = 4 F) berechnet. Stoffe organischer Natur — z. B. Gemüse, Lebensmittel, Teile von Pflanzen etc. — werden zuerst verascht, in dem in Wasser löslichen Teile der Asche wird das Fluor als Lanthanacetofluorid gefällt, der schwach geglühte Niederschlag wird samt dem unlöslichen Teile der Asche der Destillation unterworfen und das mit dem Fluor übergetriebene Silicium in der vorher geschilderten Weise bestimmt. Zum Schlusse folgen einige Beleganalysen in tabellarischer Form zusammengefaßt.

Salts of Silico-Molybdic Acid with Organic Bases: the Gravimetric Determination of Small Amounts of Silica as Pyramidon-Silicomolybdate[1].

By

E. J. King[2] and J. L. Watson.

Department of Medical Research, University of Toronto, Canada.

(Eingelangt am 31. Januar 1936.)

Silicomolybdic acid is formed in acid solutions when silica and ammonium molybdate are present in the proportions of 1 mol of silica to 12 mols of MoO_3 (M. Parmentier[3], W. Asch[4], H. Copaux[5], also M. Pechard[6], A. Miolati[7] and E. Brauer[8]). The yellow colour produced by the acid is proportional to the amount of silica present in solution, and several methods of determining silica in water have been described making use of this fact. Modifications of the F. Dienert and F. Wanderbulche[9] method are probably the most widely used.

---

[1] Presented at the March 16, 1935 meeting of the Microchemical Club, London, J. Soc. Chem. Ind. **54**, 271 (1935).

[2] Now Reader in Pathological Chemistry, British Postgraduate Medical School, London.

[3] Silicomolybdates. Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 1234 (1881). Silicomolybdic Acid. Compt. rend. Acad. Sciences **94**, 213 (1882).

[4] Review of the Chemistry of Silicomolybdates. Ztschr. anorgan. Chem. **28**, 273 (1901).

[5] Study of the Chemistry and Crystallography of Silicomolybdates. Ann. Chim. Phys. VIII, **7**, 118 (1906).

[6] On the Complex Acids of Molybdic with Titanic and Zirconic Acids. Compt. rend. Acad. Sciences **97**, 788 (1893).

[7] On the Study of Complex Acids. Journ. prakt. Chem. (2) **77**, 450 (1908).

[8] On the Constitution of the Anions of Heteropoly Acids. Berlin, 1918.

[9] On the Amount of Silica in Water. Bull. Soc. chim. France **33**, 1131 (1923).

M. Bertrand [10], M. Javillier [11] and others have investigated the alkaloid and other organic base salts of silicotungstic acid, and it seemed worth while to prepare similar salts of silicomolybdic acid with a view to precipitation of small amounts of silica by combining them with molybdate and an organic base. Since the weight of precipitate would thus be very greatly increased over that of the silica itself it was thought that such a procedure might make a useful basis for a micro-gravimetric method of silica analysis.

Salts of silicomolybdic acid have been prepared with several organic bases—pyramidon, pyridine, quinoline, coniine, quinins, strychnine and brucine. With the exception of the first two, they were all contaminated by the salt of the organic base with molybdic acid. With pyramidon and pyridine, however, silicomolybdic acid could be quantitatively precipitated at an acid reaction from a mixture of silicate with excess molybdate, without any precipitation of the salt of the base with molybdic acid. A study was therefore made of the conditions under which silicomolybdic acid is precipitated by pyridine and pyramidon.

Pyridine silicomolybdate.

A solution of silicomolybdic acid was prepared from a molybdate and a silicate in the proportion of 12 : 1 viz., 23,5 g. of ammonium molybdate and 2,8 g. of sodium silicate, each dissolved in 100 cc. of hot water. The two solutions were thoroughly mixed, 2 cc. of 10 N H_2SO_4 added and the solution heated on a water bath for about an hour. The development of a deep yellow colour in the solution showed that silicomolybdic acid had been formed. While the solution was still hot, 10 cc. of pyridine were added slowly with constant stirring; a lemon yellow precipitate began to settle out. When cold the solution was filtered. After washing the pricipitate with 0,1 N H_2SO_4 and ice water, it was allowed to dry in the air and the salt was obtained as a fine yellow powder.

The pyridine salt appeared to be quite insoluble in most organic

[10] Use of Silicotungstic Acid as a Reagent for Alkaloids. Bull. Soc. chim. France **21**, 434 (1899).

[11] Combination of Silicotungstic Acid with Antipyrin and Pyramidon. Bull. Sci. Pharmacolog. **19**, 70 (1912).

solvents, with the exception of acetone in which it slowly dissolves. Dilute alkalies, however, readily dissolve it, and in solution the characteristic odour of pyridine is noticeable.

The use of pyridine as a reagent to precipitate silicomolybdic acid did not seem to be entirely satisfactory. While the precipitation of the silicomolybdate seemed to be quantitative if only a slight excess of pyridine was used, a partial re-solution of the precipitate took place on the addition of excess pyridine.

Pyramidon silicomolybdate.

Pyramidon silicomolybdate, formed by adding pyramidon to an acid solution of silicomolybdic acid, possesses somewhat the same properties as the pyridine salt. A bulky yellow precipitate is obtained, which settles readily at an acid reaction. The silica is quantitatively removed from the solution. Upon standing, the salt has a tendancy to turn from a yellow to a greenish blue colour.

In order to determine what degree of acidity permits the best precipitation of the pyramidon salt, a series of silicomolybdic acid solutions was made up containing various quantities of sulphuric acid. 50 cc. of a standard sodium silicate solution (containing 0,5 mg. of silica) and 2,5 cc. of 5 per cent. ammonium molybdate solution were added to each of six test tubes. Quantities of 10 N-H_2SO_4 ranging from 0,5 cc. to 2,5 cc. were added to each, and the test tubes were heated for 5 minutes in a water bath. After cooling, 1,5 cc. of 0,1 M pyramidon were added and the tubes centrifuged for 5 minutes to determine at which acidity the precipitate settled best. It appeared that a silicomolybdic acid solution containing 0,25 N-H_2SO_4 gave the best precipitation of the pyramidon salt.

A series of experiments was then conducted on 100 cc. solutions containing different known amounts of silica (up to 3 mg). The silica was converted to silicomolybdic acid by adding 5 cc. of 5 per cent. ammonium molybdate [12] and 2,5 cc. of 10 N-H_2SO_4.

---

[12] 5 cc. of 5 per cent ammonium molybdate contain sufficient MoO_3 to combine with 8.7 mg. SiO_2.

By heating the mixture in a water bath for 5 minutes, the silica was combined with the molybdate present to form silicomolybdic acid. Upon cooling 3 cc. of 0,1 M pyramidon were added. The precipitate was allowed to settle and was then filtered.

The filtration was done with a glass micro-filter funnel. This was prepared by placing a circular piece of No. 45 WHATMAN's filter paper over the sintered glass surface. The filter funnel was kept at 60—70° for ½ hour and was weighed on the micro balance. After filtration the precipitate was washed with ice-cold 0,1 N HCl, and the filter dried in a micro regenerating block (F. PREGL [13]) at 60—70° for ¾ hour before weighing.

The standard solution used for these experiments was made by fusing 10 mg. of pure SiO_2 (made from SiF_4) with sodium carbonate in a platinum crucible and making the volume up to 100 cc. so that 10 cc. of the solution contained 1,0 mg. of silica. The standard solution was kept in a wax bottle since alkaline solutions have a tendency to dissolve silica from glass containers. It was compared frequently with the potassium silicate standard used in connection with the routine colorimetric silica analysis in order to confirm its strength. Solutions containing 0,25 mg. to 3,0 mg. of SiO_2 were precipitated according to the above procedure and the results are shown in table I. The filtrates in all cases were silica free.

Table I.

mg. SiO_2 in 100 cc.	mg. of dry ppt.	% SiO_2 (calculated)
3,0	133,10	2,28
2,0	89,38	2,24
1,5	64,98	2,31
1 0	43,24	2,32
0,5	21,27	2,35
0,25	11,53	2,18
		Av. 2,28

The per cent. silica in the precipitate, calculated from the weight of the silica taken and the precipitate obtained, appears to be nearly constant, and by plotting the silica content against the

[13] "Quantitative Organic Microanalysis" (1930).

weight of dry precipitate, a graph is obtained which is a straight line originating at 0.

The line obtained from plotting the results (see graph) indicates that silica combines with molybdate and pyramidon in such proportions that 1 part of silica gives about 44 parts of the precipitate. Since the formula weight of SiO_2 is 60, this number

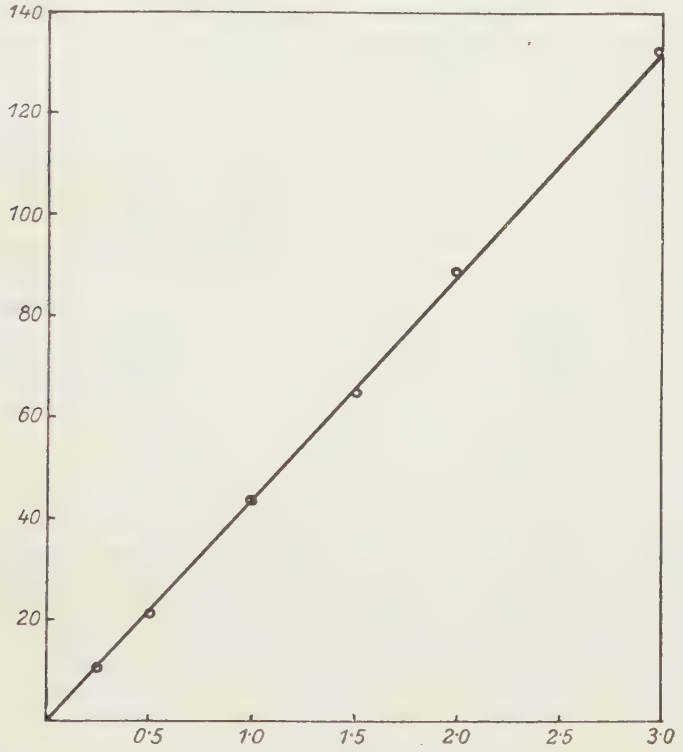


Fig. 1.

of mg. of silica would lead to the formation of 2632 mg. of pyramidon silicomolybdate.

A colorimetric analysis for silica in each of the pyramidon precipitates was obtained according to the method of E. J. KING and H. STANTIAL [14] by adding ammonium molybdate and amino-

[14] KING, E. J. and STANTIAL H., Micro-Determination of Silica. Biochem. Jour. **27**, 990 (1933).

naphtholsulphonic acid to a solution containing a weighed quantity of the precipitate. A standard was prepared containing 0,1 mg. SiO_2 by precipitating the silica as the pyramidon salt under the same conditions as were used in the above experiments.

Results of the SiO_2 analysis

SiO_2 in the original soln.	% SiO_2 in ppt.
3,0 mg.	1.74
1,5	2,21
1,0	2,34
0,5	2,46
0,25	2,44
	Av. 2,24

A marked similarity can be noticed between these results and those obtained from the weight of precipitate. The formula weight of the salt calculated from these values for the per cent. SiO_2 would be $\frac{100 \times 60}{2.24} = 2680$.

Although it is not possible from these figures to arrive at a knowledge of the exact amount of water of crystallization in the pyramidon silicomolybdate precipitate, the results nevertheless indicate a fairly constant relation between the silica taken and the amount of precipitate obtained. The formula corresponding most closely to the average of all the results contains six waters of crystallization.

$$(C_{13}H_{17}N_3O)_3 \cdot H_8Si(Mo_2O_7)_6 \cdot 6\,H_2O$$

Formula weight = 2661.

The pyramidon silicomolybdate precipitates from 2,0 mg. and from 1,5 mg. of SiO_2 were crystallized from acid acetone and were analysed for silicon, and for nitrogen (by PREGL's micro-Dumas procedure).

Nitrogen:	found	4,60% and	4,84%
	calculated	4,73%	
Silicon:	found	1,05%	1,03%
	calculated	1,05%	

Application to Analysis.

Working with the concentrations studied in these experiments it has been found possible to recover various quantities of silica with a degree of accuracy sufficiently good to satisfy the requirements of a micro-gravimetric method for the determination of small amounts of silica, as are found for instance in the tissues of animals.

A comparison of results for the silica content of some animal tissues got by this procedure with those obtained by the gravimetric method and by the routine colorimetric method used in this laboratory is given in Table II. The tissues to be analyzed were dried at 110° and reduced to a fine powder by grinding in a steel mortar. A weighed sample (about 100 mg.) was fused in a platinum crucible with ¼ g. sodium carbonate. Destruction of the organic matter took place smoothly and rapidly in the molten mass. The melt was cooled, dissolved in water and neutralized to methyl orange (external indicator) with N H_2SO_4.

The removal of phosphate was necessary at this stage because this ion also combines with molybdate to give an insoluble salt of pyramidon; this was accomplished by the basic ferric acetate method of precipitation.

The solution was transferred to a 100 cc. flask and made to volume with water, and 10 cc. each of 1 per cent ferric chloride in 0,02 N HCl, and of 1,5 per cent. sodium acetate in 0,028 N NaOH. The mixture was poured into a 500 cc. conical flask and brought rapidly to the boil with agitation over an open flame. On filtering, a water clear solution was obtained which contained all the silica originally present and no phosphate or iron.

To the measured filtrate were added 5 cc. of ammonium molybdate 5% and 2,5 cc. of 10 N H_2SO_4 [15]. After heating for 5 minutes in a hot water bath the silicomolybdic acid was precipitated by the addition of 3 cc. of 0,1 M pyramidon [16]. The precipitates were filtered, dried and weighed as previously described.

[15] If the material under investigation contains no phosphate the basic ferric acetate precipitation is, of course, omitted. The neutralized solution is made to 100 cc. (without the ferric chloride and sodium acetate) and is treated directly with molybdate.

[16] 3 cc. of 0.1 M pyramidon are sufficient to combine with 6 mg. of silica.

The urine was treated in a somewhat similar fashion by diluting 10 cc. to 100 with water and 15 cc. each of the ferric chloride and sodium acetate.

Table II.

Silica Content of Tissues by Different Methods.

Tissue	Pyramidon Silico-Molybdate Method. % SiO_2	Gravimetric Method (HF) % SiO_2	Colorimetric method % SiO_2
Rabbit urine (1)	0.011	—	0.012
Rabbit urine (2)	0.022	—	0.020
Rabbit faeces (1)	1.60	—	1.77
Rabbit faeces (2)	1.71	—	1.55
Human lung (1)	0.13	0.13	0.14
Human lung (2)	0.49	0.48	0.43
Human lung (3)	0.12	0.11	0.11
Human lung (4)	0.17	—	0.17
Silicotic Lung (5)	1.64	—	1.45
Silicotic Lung (6)	1.45	1.56	1.81
Peribronchial lymph node (1)	2.27	2.94	2.16
Peribronchial lymph node (2)	2.14	2.33	2.04
Mediastinal lymph node (1)	2.26	2.61	2.28
Mediastinal lymph node (2)	1.67	1.73	1.51

Summary.

In dilute acid solution one part of silica (SiO_2) combines with twelve parts of molybdate (MoO_3) to form a stable complex, silicomolybdic acid. This acid forms insoluble compounds with organic bases such as coniine, pyridine, pyramidon and others. From the analysis of pyramidon silicomolybdate, obtained by adding pyramidon to a solution of silicomolybdic acid, it appears that three molecules of pyramidon are associated with one of silicomolybdic acid. By recovering silica as the heavy salt of pyramidon silicomolybdate, a weighable precipitate can be obtained in many cases where the amount of silica is too small to determine in the regular manner.

Mikronachweis von Beryllium mit Alkannin und Naphthazarin.

Von

J. V. Dubský und E. Krametz.

Aus dem Institut für analytische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität Brno.

(Eingelangt am 3. Februar 1936.)

F. Feigl beschreibt in seinem vorzüglichen Buche über die Tüpfelreaktionen die Bestimmung von Beryllium mit einer Chinalizarinlösung [1]. Er versetzt einen Tropfen der Probe auf der Tüpfelplatte mit einem Tropfen einer frischen Lösung von 0,05 g Chinalizarin in 100 ccm 0,1 n-Natronlauge und erkennt an der Blaufärbung die Anwesenheit von Be. Bei größerer Verdünnung arbeitet er mit einer 0,005%igen alkoholischen Lösung von Chinalizarin und nachträglicher Zugabe von verdünntem Ammoniak oder Natronlauge. Auf diese Weise konnte er noch 0,14 γ Be feststellen in einer Grenzkonzentration von 1 : 353.000. Im Anschluß an unsere frühere Arbeit des Mikronachweises des Magnesiums und Aluminiums mit Alkannin und Naphthazarin [2], verglichen wir den Mikronachweis des Berylliums. Mit einer geänderten Arbeitsmethode erreichen wir dieselben Werte.

Wir bereiteten uns eine 0,05%ige alkoholische Lösung von Chinalizarin vor, und mischten erst kurz vor Gebrauch 30 Tropfen dieser Lösung mit 5 Tropfen einer 10%igen Äthylendiaminlösung. Dieses violette Reagens wird bei Anwesenheit von Be reinblau. Es ist aber nötig, stets mit einer Blindprobe zu vergleichen, da bei

---

[1] Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. II. Aufl., 1935, S. 242; J. Formánek [Ztschr. analyt. Chem. **39**, 417, 428 (1900)] hatte zuerst auf die Farbreaktion des Berylliums mit Alkannatinktur hingewiesen; H. Fischer, ausgehend von der Voraussetzung, daß Alkannin ein Oxyanthrachinonderivat sei, hatte das Chinalizarin zum Berylliumnachweis vorgeschlagen, Ztschr. analyt. Chem. **73**, 54 (1928).

[2] J. V. Dubský und E. Wagner, Mikrochemie **17**, 186 (1935).

stärkerer Verdünnung der Farbumschlag nur in Nuancen beruht. Bei schwächerer Konzentration arbeiteten wir mit Mikroproberöhrchen und beobachteten stets in der Längsache des Proberöhrchens (Aufsicht) auf weißer Unterlage.

Mit dieser Methode konnten wir noch 0,135 γ Be erkennen (3 Tropfen einer Be-Lösung 1 : 1,000.000 mit 2 Tropfen Reagens [22 Tropfen 1 ccm]).

Dieselben Methoden arbeiteten wir für Naphthazarin und Alkannin aus. Wir bereiteten eine 0,03%ige Lösung von Naphthazarin in Alkohol und versetzen vor Gebrauch 30 Tropfen dieser Lösung mit 5 Tropfen einer 10%igen Äthylendiaminlösung. Das Reagens ist schmutzigblauviolett, mit Wasser verdünnt reinblau, mit einer Be-Lösung färbt es sich rotviolett. Wir verglichen stets mit einer Blindprobe und beobachteten bei Seitenbeleuchtung mit Blickrichtung in der Längsachse des Versuchsröhrchens auf weißem Grund. Die Be-Lösung hatten wir in einer Konzentration von 1 : 100.000. Das Tropfröhrchen gab 25 Tropfen auf 1 ccm.

3 Tropfen der Lösung (1,2 γ Be) gaben mit einem Tropfen Reagens Violettfärbung. Erfassungsgrenze 1,2 γ Be.

Auf gleicher Weise arbeiteten wir mit einer Alkanninlösung von 0,05 g : 100 ccm Alkohol. Mit Äthylendiamin, ein schmutzigblauviolettes Reagens, das mit Wasser verdünnt blau, mit Be-Lösung rotviolett wird. Im Vergleich mit Leerproben erkannten wir ähnliche Werte wie mit Naphthazarin. Erfassungsgrenze 1,3 γ Be.

Bei stärkerer Verdünnung erkennt man keine Rotfärbung mehr, sondern unterscheidet die Be-Lösung von der Leerprobe daran, daß die Be-Probe einen bedeutend lichteren Farbton aufweist. Dieser Unterschied ist aber sehr labil und verschwindet innerhalb einer halben Stunde.

Überhaupt konnten wir feststellen, daß durch längeres Stehenbleiben oder Erwärmen die Farbkontraste schwinden, sodaß dadurch die Empfindlichkeit wesentlich herabgesetzt wird.

Verwendeten wir statt Äthylendiamin Ammoniak oder Natronlauge, so konnten wir bloß eine Empfindlichkeit von 2 γ Be feststellen.

Absorptionsapparate nach Pregl zur Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Einfluss der Beschaffenheit der Kapillaren auf die Gewichtskonstanz.

Von

H. Lieb und A. Soltys.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 13. Februar 1936.)

Zur Absorption der Verbrennungsprodukte bei der Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs benützte Pregl bekanntlich nicht verschließbare Absorptionsröhrchen und erreichte durch Anbringung von kapillaren Verengungen und Vorkammern vor dem Absorptionsraum, daß solche Röhrchen eine hinreichende Gewichtskonstanz aufweisen, d. h. nach dem Abwischen und 15—20 Minuten langem Liegenlassen ihr Gewicht höchstens um 0,01 mg verändern. Schon in der ersten Auflage seiner Monographie machte er Angaben über die Maße der Apparate und insbesondere über die Weite der kapillaren Durchgangsstellen, da von deren Beschaffenheit die Gewichtskonstanz in erster Linie abhängt. Trotzdem wurden manchmal Röhrchen in den Handel gebracht, die nicht die notwendige Gewichtskonstanz zeigten, weil sie offenbar nicht nach Pregl's Angaben gebaut und daher oft die Ursache von Mißerfolgen bei der Elementaranalyse waren. Es ist daher begreiflich, daß im Laufe der Jahre eine Reihe von Vorschlägen zur Abänderung der Absorptionsapparate gemacht wurden, die zum größten Teil darauf hinausgingen, die Apparate in irgend einer Weise verschließbar zu machen, um die Gewichtszunahme durch die Feuchtigkeit der Luft zu verhindern. Die Möglichkeit, die Apparate verschließen zu können, wurde aber bei allen Neukonstruktionen mit Nachteilen erkauft, die sich bei deren praktischer Verwendung mehr oder minder störend bemerkbar machen. Insbesondere ist die

Handhabung und das Abwischen bei verschließbaren Apparaten nur mit einem wesentlich größeren Aufwand an Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit erreichbar. Der Grund, warum sich die PREGL-schen Absorptionsapparate in ihrer ursprünglichen Form erhalten haben, ist eben darin zu suchen, daß sie bis heute an Einfachheit und sicherer Handhabung durch keine Abänderung überholt wurden.

Bei den Absorptionsapparaten nach PREGL kann eine Aufnahme von Feuchtigkeit auf zweierlei Weise eintreten. Erstens haben die Apparate an der Verbrennungsapparatur normalerweise eine andere Temperatur, als die des Wägeraumes. Ist der Wägeraum kälter, so wird Luft und damit Wasserdampf eingesaugt und dadurch das Gewicht der Absorptionsröhrchen fälschlich vermehrt. Ist der Wägeraum wärmer, so wird Luft ausgetrieben. Daher gibt schon PREGL an, daß der Wägeraum gleich oder höher temperiert sein muß als der Verbrennungsraum, falls beide Räume getrennt sind. Wir waren deshalb in Graz öfter gezwungen, das Wägezimmer zu heizen, obwohl es der Jahreszeit nicht mehr ganz entsprach. Diese Art der unerwünschten Wasseraufnahme wird durch geschlossene Apparate nicht vermieden, weil auch diese vor der Wägung durch kurzes Öffnen auf gleichen Luftdruck gebracht werden müssen.

Anders steht es mit der zweiten Möglichkeit der Wasseraufnahme; sie geht durch Diffusion mit der Luft vor sich. PREGL hat die Diffusion durch kapillare Ansätze an beiden Enden der Apparate auf ein Mindestmaß herabzusetzen versucht. Er ging bei der Herstellung seiner Absorptionsapparate zunächst ganz gefühlsmäßig vor und gibt in seinem Buche an, daß die Kapillaren 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser haben müssen. Die manchmal geäußerten Klagen über die Inkonstanz der Apparate und die Beobachtung, daß Absorptionsapparate nach PREGL nicht immer die erforderliche Konstanz von ± 0,01 mg während der ganzen Wägeperiode aufweisen, sondern durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft dauernd schwerer werden, waren für uns schon vor mehr als einem Jahre der Anlaß, die durch Diffusion bedingte Wasseraufnahme an verschieden gebauten Absorptionsapparaten quantitativ zu verfolgen, um so die günstigsten Dimensionen herauszufinden. PREGL spricht zwar vom günstigsten Durchmesser der kapillaren Durchgangsstel-

len, äußert sich jedoch nicht über den Einfluß der Länge der Kapillaren auf die Diffusion und Durchlässigkeit für den Gasstrom und hat darüber auch keine systematischen Untersuchungen angestellt.

Die Firma Paul Haack in Wien fertigte uns in entgegenkommender Weise eine größere Zahl verschieden gebauter, genau ausgemessener Apparate an, mit denen die folgenden Versuche durchgeführt wurden. Wir haben mit Absicht für diese Untersuchungen die für hiesige Verhältnisse ungünstigste Jahreszeit abgewartet (Juli, August), in der die Temperatur im Laboratorium 22—25° und die Luftfeuchtigkeit 80—90% betrug (Hygrometer). Da in den meisten Versuchen die Gewichtszunahme nach 15 Minuten unterhalb von 0,01 mg geblieben ist, haben wir die Apparate längere Zeit offen liegen gelassen und die Zunahme in 15 Minuten daraus berechnet. Die genauen Daten sind aus der Tabelle zu entnehmen.

Es standen uns Röhrchen mit 0,1—0,5 mm Kapillaren-Durchmesser und 2—5 mm Kapillaren-Länge zur Verfügung. Der Durchmesser der Kapillaren wurde mit exakt ausgemessenen Platindrähten [1], die wir von 0,1—0,5 mm um je 0,05 mm steigend zur Verfügung hatten, bestimmt; und zwar wurde die Bezeichnung der Kapillare nach dem Drahte gewählt, der gerade noch hindurchging, während der um 0,05 mm dickere Draht das nicht mehr machte. Aus den in der Tabelle angeführten Werten ergibt sich folgendes: Kapillare Verjüngungen, die einen kleineren Innendurchmesser als 0,2 mm haben, sind wegen ihres großen Luftwiderstandes unbrauchbar. Um 7 ccm Luft pro Minute mit der Mariotteschen Flasche durch ein leeres Röhrchen saugen zu können, soll die Druckdifferenz nicht mehr als 40 mm Wassersäule betragen. Diese Forderung ist erfüllt bei allen Kapillaren von 0,2 mm aufwärts. Durch die Füllung der Apparate wird der Luftwiderstand nicht merkbar erhöht. Die Apparate waren in unseren Versuchen mit Anhydrone (Magnesiumperchlorat) für die Absorption des

[1] Auf die Wichtigkeit des Ausmessens der kapillaren Verengungen mittels feiner Drähte von bekanntem Durchmesser hat auch M. Boetius hingewiesen (vergl. seine Monographie „Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes", Berlin, 1931, S. 74). Am Grazer Institut wurden schon unter Pregl solche Messungen zur Überprüfung der Brauchbarkeit der Absorptionsapparate vorgenommen (1928).

Wassers, bzw. mit Askarite (Natronasbest) für die Absorption des Kohlendioxyds gefüllt.

Während einer Analyse sind die Apparate nicht länger als 15 Minuten offen, sie dürfen in dieser Zeit höchstens 0,01 mg an Gewicht zunehmen. Diese Forderung erfüllen, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, alle, auch die mit kurzen Kapillaren, bis einschließlich 0,4 mm Durchmesser, so daß dieser zwischen 0,2 und 0,4 mm liegen kann. Es wird aber wohl möglich sein, um noch sicherer zu gehen, diese Grenzen mit 0,2—0,3 mm festzusetzen.

Besonders lehrreich sind die Versuche mit Apparaten von verschiedener Kapillarenlänge. Der Luftwiderstand wird durch die längeren Kapillaren nur sehr mäßig erhöht, während die Diffusion wesentlich erschwert und damit die Gewichtszunahme beträchtlich herabgesetzt wird. Noch Röhrchen mit 0,5 mm kapillarem Durchmesser sind während 15 Minuten praktisch konstant, wenn sie wenigstens 5 mm lange Kapillaren aufweisen. Es ergibt sich somit, daß die Länge der Kapillaren von ebenso großer Wichtigkeit ist als ihr Durchmesser, ein Umstand, der bisher viel zu wenig beachtet wurde.

In der vor kurzem erschienenen 4. Auflage von PREGL's quantitativer organischer Mikroanalyse gibt H. ROTH in Übereinstimmung mit unseren Versuchen an (S. 36), daß er die von der Firma HAACK hergestellten Absorptionsapparate mit Kapillaren von 0,2—0,25 mm Weite und 5 mm Länge auch an heißen Sommertagen bei relativ hoher Luftfeuchtigkeit auf ihre Gewichtskonstanz geprüft und als den Anforderungen entsprechend befunden habe.

Aus der Tabelle ist auch zu entnehmen, daß die Steigerung der Temperatur von 23 auf 25° bei gleichzeitiger Steigerung der relativen Luftfeuchtigkeit von 80 auf 90% die Gewichtszunahme des Röhrchens ganz wesentlich erhöht. Umgekehrt ist die Erniedrigung von 23 auf 22°, bei gleichbleibendem Sättigungsgrad deutlich durch eine Minderung der Gewichtszunahme gekennzeichnet. Eine Temperatur von 25° bei einer Wasserdampfsättigung von 90% (beides im Laboratorium, bzw. im Wägeraume gemessen), ist in unseren Breiten normalerweise nur auf wenige Tage des Jahres beschränkt. Trotzdem sind Apparate mit 0,2—0,3 mm Kapillaren-Durchmesser und 4—6 mm Kapillaren-Länge auch unter solchen Bedingungen ohne weiteres als gewichtskonstant zu bezeichnen.

Eine, wenn auch nur geringe Steigerung der ungünstigen klimatischen Verhältnisse könnte nach diesen Ergebnissen wohl Ge-

wichtszunahmen ergeben, die pro 15 Minuten schon 0,01 mg oder mehr betragen. Um darüber Erfahrungen zu sammeln, sind wir gerne bereit, für derartige Messungen unsere geeichten Apparate Mikroanalytikern leihweise zu überlassen, die unter sehr ungünstigen klimatischen Verhältnissen zu arbeiten gezwungen sind. Wir sind auch bereit, Absorptionsapparate zu überprüfen, die in anderen Laboratorien als nicht genügend gewichtskonstant befunden wurden.

Zusammenfassung:

Die kapillaren Verengungen bei den Absorptionsapparaten nach Pregl müssen auf Grund der angeführten Messungen eine Länge von 4—6 mm und einen Durchmesser von 0,2—0,3 mm haben, um auch bei ungünstigen klimatischen Verhältnissen die geforderte Gewichtskonstanz aufzuweisen.

Tabelle.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CO_2	3	0.10	75	115	0.005	23	80
CO_2	3	0.10	77	85	0.005	23	80
CO_2	3	0.15	68	80	0.004	23	80
CO_2	3	0.15	75	75	0.004	23	80
CO_2	2	0.20	27	39	0.005	23	80
					0.008	25	90
CO_2	3	0.20	33	47	0.005	23	80
					0.008	25	90
CO_2	2	0.25	25	39	0.007	23	80
					0.011	25	90
CO_2	3	0.25	26	36	0.006	23	80
					0.010	25	90
CO_2	1	0.30	19	28	0.012	23	80
					0.016	25	90
CO_2	5	0.30	25	34	0.003	23	80
					0.007	25	90
CO_2	1	0.40	25	29	0.011	23	80
					0.004	22	80
CO_2	5	0.40	29	34	0.004	23	80
					0.003	22	80
CO_2	1	0.50			0.014	23	80
					0.014	22	80
CO_2	5	0.50			0.008	23	80
					0.008	22	80

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H_2O	2	0.20	28	40	0.006	23	80
					0.007	25	90
H_2O	3	0.20	33	49	0.004	23	80
					0.007	25	90
H_2O	2	0.25	24	37	0.006	23	80
					0.009	25	90
H_2O	3	0.25	23	36	0.005	23	80
					0.007	25	90
H_2O	1	0.30	17	29	0.012	23	80
					0.013	25	90
H_2O	5	0.30	27	38	0.004	23	80
					0.006	25	90
H_2O	1	0.40	25	29	0.012	23	80
					0.005	22	80
H_2O	5	0.40	28	32	0.006	23	80
					0.002	22	80
H_2O	1	0.50			0.012	23	80
					0.013	22	80
H_2O	5	0.50			0.007	23	80
					0.009	22	80

I. Art des Röhrchens.
II. Länge der Kapillaren.
III. Durchmesser der Kapillaren.
IV. Widerstand des leeren Röhrchens in Millimetern (gemessen mit der MARIOTTE'schen Flasche).
V. Widerstand des gefüllten Röhrchens.
VI. Gewichtszunahme des Röhrchens in 15 Minuten in mg.
VII. Temperatur des Wägeraumes.
VIII. Relative Feuchtigkeit des Wägeraumes (Hygrometer) in Prozenten.

Der Widerstand der Röhrchen mit Kapillaren von 0,5 mm Durchmesser war so gering, daß er mit der MARIOTTE'schen Flasche nicht mehr gemessen werden konnte.

Metodo Sistematico per il Riconoscimento Microchimico dei Colori Minerali.

IV. COLORI ROSSI, BRUNI E NERI.

Di

Selim Augusti.

Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

(Eingelangt am 25. Jänner 1936.)

Facendo seguito ad altre note, in cui sono stati descritti i procedimenti analitici da me consigliati per il riconoscimento microchimico sistematico dei colori bianchi, azzurri, verdi, gialli [1], descrivo nella presente nota il procedimento pratico che io consiglio per il riconoscimento dei colori rossi, bruni e neri.

V. Colori Rossi.

Una piccolissima porzione di colore viene addizionata, in vetrino da orologio, di alcune gocce di acido cloridrico diluito (1 : 1); si riscalda all'ebollizione e si osserva:

I. Il colore è solubile in acido cloridrico, senza sviluppo di gas.

Un granellino di colore si tratta, su piastrina di porcellana, con una o due gocce di soluzione solforica di stricnina [2], oppure con una o due gocce di acido solforico concentrato ed un cristallino di stricnina, osservando:

A. *con la soluzione solforica di stricnina si ha una colorazione azzurro-violetta intensa, che vira al rosso.* Questa reazione è caratteristica dell'anione cromico (CrO_4^{--}) [3] ed in tal caso il

[1] Nota I: Colori bianchi. Mikrochemie **17**, 1 (1935); Nota II: Colori azzurri e verdi. Mikrochemie **17**, 344 (1935); Nota III: Colori gialli. Mikrochemie **19**, 230 (1936).

[2] Soluzione all'1% di stricnina nell'acido solforico concentrato a 66° Bé [S. Augusti, Annali di Chimica Applicata **24**, 535 (1934)].

[3] S. Augusti, Su di una microreazione cromatica del cromo. Mikrochemie **17**, 17 (1935).

colore in esame è *Rosso di Cromo* (cromato basico di piombo), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) la presenza del piombo (catione Pb^{++}) può essere riconosciuta sia microscopicamente che alla tocca, come indicato per il giallo di cromo [4];

b) il colore è solubile in idrossido di sodio, dando soluzione gialla, che riprecipita in giallo per addizione di acido acetico;

c) per arroventamento su coccio di porcellana il colore diviene giallo-bruno.

B. *con la soluzione solforica di stricnina non si ha alcuna colorazione.* In tal caso il colore in esame è *Minio* (ossido salino di piombo), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) la presenza del piombo (catione Pb^{++}) può essere riconosciuta sia microscopicamente che alla tocca, come indicato per il giallo di cromo [4];

b) il colore è insolubile in idrossido di sodio;

c) il colore è parzialmente solubile in acido nitrico, con residuo bruno;

d) per arroventamento su coccio di porcellana il colore diviene giallo.

II. *Il colore è solubile in acido cloridrico, con sviluppo di acido solfidrico.*

In tal caso il colore in esame è *Cinabro di Antimonio* (ossisolfuro di antimonio), il che si conferma con i seguenti saggi:

a) portando una goccia del soluto cloridrico su di un pezzetto di carta da filtro umettata con qualche goccia di soluzione di solfuro di sodio si ha una macchia giallo-aranciata, indizio della presenza dell'antimonio (catione Sb^{+++});

b) la presenza dell'anione solfidrico (S^{--}) può essere confermata con acetato di piombo, come indicato per il litopone [5];

c) con idrossido di sodio il colore ingiallisce;

d) per arroventamento su coccio di porcellana il colore annerisce e svolge fumi bianchi.

[4] Nota III, pag. 231.

[5] Nota I, pag. 7.

III. *Il colore è parzialmente solubile o quasi insolubile in acido cloridrico.*

Un granellino di colore viene arroventato, su di un piccolo coccio di porcellana, osservando:

A. *per arroventamento il colore volatilizza completamente, senza lasciare residuo.* In tal caso il colore in esame è *Realgar* (solfuro di arsenico), il che viene confermato dai saggi seguenti:

a) un granellino di colore viene riscaldato, in un microcrogiolo, con qualche goccia di ammoniaca e di acqua ossigenata. Si acidifica la soluzione ottenuta con acido acetico e si tratta con una o due gocce di soluzione di nitrato di argento: un precipitato rosso-bruno è indizio della presenza dell'arsenico (catione As^{+++})[6];

b) il colore è parzialmente solubile in idrossido di sodio, con separazione di arsenico metallico.

B. *per arroventamento il colore non volatilizza, ma passa al bruno carico.* In tal caso il colore in esame è un *colore a base di ossido ferrico*, ossia *Rosso Inglese* (ossido ferrico), *Minio di Ferro* (ossido ferrico contenente quantità variabili di silice e silicati), *Ocra Rossa* (miscela di argilla con ossido ferrico), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) una goccia del soluto cloridrico viene portata su di un pezzetto di carta da filtro umettata con qualche goccia di una soluzione di solfocianato potassico o di ferrocianuro potassico: una macchia rossa, nel primo caso, od una macchia azzurra, nel secondo caso, indicano la presenza di ferro (catione Fe^{+++})[7];

b) il colore è insolubile in idrossido di sodio.

IV. *Il colore è insolubile in acido cloridrico ed inalterabile.*

In tal caso il colore in esame è *Cinabro* (solfuro di mercurio), il che viene confermato dai seguenti saggi:

[6] F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig 1935, pag. 182.

[7] Se le reazioni del ferro risultano poco evidenti, si può ripetere il saggio disciogliendo una piccolissima porzione di colore, all'ebollizione, in acido cloridrico concentrato, diluendo il soluto ottenuto con qualche goccia di acqua e saggiando con solfocianato potassico o ferricianuro potassico. Il rosso inglese è completamente solubile, o quasi, in acido cloridrico concentrato, mentre il minio di ferro e l'ocra rossa, vi si sciolgono parzialmente e con difficoltà, lasciando abbondante residuo siliceo.

a) un granellino di colore viene disciolto, su di un vetrino portaoggetti, in qualche goccia di acqua regia. Si porta a secco, si riprende il residuo con una goccia di acqua e si addiziona di una goccia di soluzione diluita di solfocianato ammonico e di una goccia di soluzione di nitrato di cobalto. Si lascia in riposo qualche minuto, quindi si copre con un vetrino coprioggetti e si osserva al microscopio: cristalli azzurri, caratteristici, di cobaltosolfocianato mercurico [8], indicano la presenza del mercurio (catione Hg^{++}) [9];

b) la presenza del catione Hg^{++} può essere confermata disciogliendo qualche granellino di colore in acqua regia, in vetrino da orologio, portando a secco, riprendendo il residuo con acqua, e toccando con una goccia di questo soluto un pezzetto di carta da filtro umettato con qualche goccia di soluzione alcoolica all'1% di difenilcarbazide: una macchia azzurra indica la presenza del mercurio [10];

c) il colore è insolubile in idrossido di sodio ed inalterabile;

d) per arroventamento su coccio di porcellana volatilizza completamente, senza lasciare residuo.

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

[8] Nota II, pag. 348, fig. 7.

[9] S. Augusti, Gazzetta Chimica Italiana **64**, 33 (1934).

[10] P. Cazeneuve, C. R. **131**, 346 (1900); C. **1900**, 192, 645; F. Feigl u. F. Neuber, Ztschr. analyt. Chem. **62**, 370 (1933).

Tabella V: Colori Rossi.

Una piccolissima porzione di colore con acido cloridrico diluito, a caldo:				
Solubile, senza sviluppo di gas		Solubile, con sviluppo di acido solfidrico	Parzialmente solubile o quasi insolubile		Insolubile ed inalterabile
Un granellino di colore con soluzione solforica di stricnina:		CINABRO DI ANTIMONIO S−− con acido cloridrico ed acetato di piombo Sb+++ con solfuro sodico (tocca) Arroventamento: nero (con svolgimento di fumi bianchi) NaOH: solubile, soluzione gialla	Arroventamento su coccio di porcellana		CINABRO Hg++ con solfocianato ammonico e nitrato di cobalto (microsc.); con difenilcarbazide (tocca) Arroventamento: volatilizza completamente NaOH: insolubile
Colorazione azzurro-violetta intensa, che vira al rosso	Nessuna colorazione		Volatilizza completamente	Passa al bruno carico	
ROSSO DI CROMO Pb++ con acetato di rame e nitrito potassico (microsc.) con ioduro potassico e cloruro stannoso (tocca). Arroventamento: giallo-bruno NaOH: solubile	MINIO Pb++ come rosso di cromo Arroventamento: giallo NaOH: insolubile		REALGAR As+++ con nitrato di argento (previa ossidazione) NaOH: parzialmente solubile	COLORI A BASE DI OSSIDO FERRICO (rosso inglese; minio di ferro; ocra rossa) Fe+++ con solfocianato potassico o ferrocianuro potassico (tocca) NaOH: insolubile	

VI. Colori Bruni.

Una piccolissima porzione di colore viene arroventata, su di un piccolo coccio di porcellana, osservando:

I. *Il colore brucia, spandendo vapori di odore bituminoso e lasciando un lieve residuo di ceneri leggere, pochissimo colorate.*

In tal caso il colore in esame è *Terra di Cassel o di Colonia* (specie di torba terrosa, composta principalmente di sostanze umiche e carboniose), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) il colore è insolubile in acido cloridrico, che non ne altera il colore;

b) è parzialmente solubile in idrossido di sodio, dando un soluto bruno-marrone che, per saturazione con un acido, dà un precipitato bruno, fioccoso.

II. *Il colore brucia, senza lasciare residuo.*

In tal caso il colore in esame è *Bistro di Fuliggine* [11], il che viene confermato dal fatto che esso è insolubile in acido cloridrico.

III. *Il colore non brucia.*

Si tratta una piccolissima porzione di colore con qualche goccia di acido cloridrico concentrato, in un vetrino da orologio, scaldando ed osservando:

A. *il colore è completamente solubile in acido cloridrico.* In tal caso il colore in esame è *Bistro di Manganese* (perossido idrato di manganese) [11], il che viene confermato dai saggi seguenti:

a) si porta a secco una goccia del soluto cloridrico del colore; si addiziona il residuo ottenuto di una goccia di soluzione diluita di idrossido di sodio e si riporta a secco. Il nuovo residuo ottenuto viene addizionato di una goccia di soluzione solforica di stricnina all'1% o di una goccia di acido solforico concentrato e di un cristallino di stricnina: una colorazione azzurro-violetta intensa, che

[11] Il bistro di fuliggine ed il bistro di manganese sono da ricercarsi solo negli acquarelli, in cui sono raramente adoperati, mentre non sono mai adoperati nella pittura ad olio.

vira al rosso è indizio della presenza di manganese (catione Mn^{++}) [12];

b) la presenza del catione Mn^{++} può anche essere riconosciuta per fusione di una piccolissima porzione di colore, su di un piccolo coccio di porcellana, con carbonato sodico e nitrato potassico: massa verde.

B. *il colore è parzialmente solubile in acido cloridrico, con residuo siliceo.* Scaldando un granellino di colore in un tubicino di vetro, molto piccolo e chiuso ad una estremità, si osserva:

1) il colore per arroventamento passa dal bruno-giallo al rossastro. In tal caso il colore in esame è *Terra di Siena* (varietà di ocra, contenente piccole quantità di ossidi di manganese), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) una goccia del soluto cloridrico del colore viene diluita con una goccia di acqua e con una goccia del soluto così diluito si tocca un pezzetto di carta da filtro umettato di soluzione di solfocianato potassico o di ferrocianuro potassico: una macchia rossa, nel primo caso, od una macchia azzurra, nel secondo caso, indicano la presenza del ferro (catione Fe^{+++});

b) la presenza del manganese (catione Mn^{++}) può essere riconosciuta con soluzione solforica di stricnina o per fusione con carbonato sodico e nitro, come indicato precedentemente per il bistro di manganese [13];

c) il colore è insolubile in idrossido di sodio.

2) il colore per arroventamento svolge acqua e diviene bruno-rossastro. In tal caso il colore in esame è *Terra d'Ombra* (varietà di ocra, contenente forti proporzioni di ossidi di manganese), il che viene confermato dai seguenti saggi:

a) la presenza del ferro (catione Fe^{+++}) e del manganese (catione

---

[12] S. Augusti, Su di una microreazione cromatica del catione manganese. Annali di Chimica Applicata **24**, 535 (1934).

[13] Le reazioni del manganese sono poco evidenti, data la piccola quantità di questo elemento contenuta nella terra di Siena (in media intorno all'1% di ossidi di manganese).

Mn^{++}) [14] può essere riconosciuta come indicato precedentemente per la terra di Siena;

b) il colore è quasi insolubile in idrossido di sodio, all'ebollizione, dando liquido colorato in giallo-bruno.

3) il colore resta bruno-rossastro o varia di poco. Si fa bollire un granellino di colore con qualche goccia di acido nitrico diluito e qualche granellino di biossido di piombo [15]. Si lascia in riposo per qualche minuto e si osserva:

α) con acido nitrico e biossido di piombo si ottiene un liquido intensamente colorato in rosso. In tal caso il colore in esame è *Terra d'Ombra Calcinata* e presenta tutte le reazioni della Terra d'ombra.

β) con acido nitrico e biossido di piombo si ottiene un liquido lievemente colorato. In tal caso il colore in esame è *Terra di Siena Calcinata* e presenta tutte le reazioni della Terra di Siena.

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

VII. Colori Neri.

I colori neri sono formati esclusivamente da carbonio ed il loro riconoscimento è molto semplice.

Una piccolissima porzione di colore viene arroventata, in un microcrogiolo, osservando:

I. *Il colore non brucia e resta inalterato.*

In tal caso il colore in esame è *Grafite.*

Non viene attaccato dall'acido cloridrico né dagli idrossidi alcalini.

II. *Il colore brucia, senza lasciare ceneri.*

In tal caso il colore in esame è *Nerofumo.*

Non viene attaccato dagli acidi, né dagli idrossidi alcalini.

---

[14] Le reazioni del manganese sono molto evidenti, poiché la terra d'ombra contiene forti proporzioni di questo elemento (in media 7—20% di ossidi di manganese).

[15] Il biossido di piombo occorre sia molto puro, esente da manganese.

Tabella VI: Colori Bruni.

Per arroventamento di una piccolissima porzione di colore, su coccio di porcellana:

Brucia con vapori di odore bituminoso e lieve residuo di ceneri	Brucia senza lasciare residuo	Non brucia				
TERRA DI CASSEL HCl: insolubile NaOH: parzialmente solubile; precipita in bruno per saturazione con un acido	BISTRO DI FULIGGINE HCl: insolubile	Una piccolissima porzione di colore con acido cloridrico concentrato, a caldo:				
		Completamente solubile	Parzialmente solubile, con residuo siliceo			
		BISTRO DI MANGANESE Mn++ con soluzione solforica di stricnina (tocca); fusione con carbonato sodico e nitro	Arroventando una piccola porzione di colore in tubicino chiuso ad una estremità:			
			Passa dal bruno-giallo al rossastro	Svolge acqua e diviene bruno-rossastro	Resta bruno-rossastro o varia di poco	
			TERRA DI SIENA Mn++ come bistro di manganese Fe+++ con solfocianato potassico o con ferrocianuro potassico (tocca) NaOH: insolubile	TERRA D' OMBRA Mn++ come bistro di manganese Fe+++ come Terra di Siena NaOH; quasi insolubile	Una piccolissima porzione di colore per ebollizione con acido nitrico e biossido di piombo, dopo riposo:	
					Soluzione intensamente colorata in rosso	Soluzione lievemente colorata
					TERRA D' OMBRA CALCINATA Reazioni come Terra d'ombra	TERRA DI SIENA CALCINATA Reazioni come Terra di Siena

III. *Il colore brucia, lasciando un residuo di ceneri.*

A seconda della quantità e del colore delle ceneri, e della loro solubilità in acido cloridrico, si distinguono i seguenti colori:

A. *come residuo della combustione si notano poche ceneri biancastre o grigiastre, solubili in gran parte in acido cloridrico.* In tal caso il colore in esame è costituito da *Neri Vegetali.*

B. *come residuo della combustione si notano molte ceneri grigiastre o rossicce, quasi insolubili in acido cloridrico.* In tal caso il colore in esame è *Nero di Schisto.*

C. *come residuo della combustione si notano abbondanti ceneri biancastre, solubili in acido cloridrico.* In tal caso il colore in esame è *Nero Animale.*

Il procedimento pratico sopra riportato può essere riassunto nella seguente tabella:

Tabella VII: Colori Neri.

Arroventando una piccolissima porzione di colore, in microcrogiolo:				
Non brucia	Brucia, senza lasciare ceneri	Brucia, con residuo di ceneri		
GRAFITE	NEROFUMO	Come residuo della combustione si osserva:		
Inattaccabile dagli acidi e dagli idrossidi alcalini	Inattaccabile dagli acidi e dagli idrossidi alcalini	Poche ceneri biancastre o grigiastre, solubili in gran parte in acido cloridrico	Molte ceneri grigiastre o rossicce, quasi insolubili in acido cloridrico	Abbondanti ceneri biancastre, solubili in acido cloridrico
		NERI VEGETALI	NERO DI SCHISTO	NERO ANIMALE

Sommario.

Questa nota, in cui viene descritto il procedimento pratico per il riconoscimento dei colori rossi, bruni e neri, viene a completare tutto il „procedimento sistematico microchimico“ proposto dall'A. per il riconoscimento di piccolissime quantità di colori minerali, nell'esame delle opere d'arte.

Nelle note precedenti sono stati riportati i procedimenti anali-

tici consigliati per l'esame dei colori bianchi [Mikrochemie **17**, 1 (1935)], dei colori azzurri e verdi [Mikrochemie **17**, 344 (1935)] e dei colori gialli [Mikrochemie **19**, 230 (1936)].

Zusammenfassung.

Systematische Methode zur mikrochemischen Erkennung der Mineralfarben.

IV. Rote, braune und schwarze Farben.

Fortsetzung der Arbeiten Mikrochemie **17**, 1, 344 (1935) und **19**, 230 (1936).

A. Rote Farben. Man untersucht das Verhalten gegen verd. Salzsäure. Ohne Gasentwicklung lösen sich: Cromrot (basisches Bleichromat, violette Färbung mit Strychnin und Schwefelsäure, Pb-Nachweis mit Cu-Azetat und K-Nitrit oder mit K-Jodid und Sn-Chlorür) und Mennige (keine Violettfärbung mit Strychnin, Pb-Nachweis s. o.). — Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löst sich Antimonzinnober (Oxysulfid, Sb-Nachweis mit Na-Sulfid, S-Nachweis mit Pb-Azetat). — Teilweise löslich oder fast unlöslich sind: Realgar (vollständig flüchtig, As-Nachweis mit Ag-Nitrat nach Oxydation) und eisenhaltige Farben wie Englischrot, roter Ocker (nicht flüchtig, Fe-Nachweis wie üblich). — Unlöslich und unverändert bleibt Zinnober (vollständig flüchtig, Hg-Nachweis mit Rhodanammon und Co-Nitrat oder mit Diphenylcarbazid).

B. Braune Farben. Die Unterscheidung geschieht durch das Verhalten beim Erhitzen. Kasselerbraun (Braunkohle) verbrennt mit geringem Aschenrückstand. — Ohne Rückstand verbrennt Ruß-Bister. — Wenn die Farbe nicht verbrennt, prüft man mit konz. Salzsäure. Vollständig löslich ist Mangan-Bister (Mn_3O_4, Mn-Nachweis durch die blauviolette Färbung mit Strychnin und Schwefelsäure oder durch Manganatbildung beim Schmelzen mit Soda und Salpeter). — Falls nur teilweise Lösung eintritt und ein Rückstand von Kieselsäure bleibt, erhitzt man in einem einseitig geschlossenen Röhrchen. Terra di Siena wird rot (Fe-Nachweis wie üblich, Mn-Nachweis s. o., meist sehr undeutlich), Umbra entwickelt Wasser (Fe-Nachweis, deutlicher Mn-

Nachweis). Unverändert bleiben kalzinierte Terra di Siena und kalzinierte Umbra (Mn-Nachweis mit Bleidioxyd).

C. Schwarze Farben enthalten immer Kohle in irgendeiner Form. Man untersucht das Verhalten beim Erhitzen. Graphit bleibt unverändert. Kienruß verbrennt ohne Asche. Vegetalschwarz hinterläßt wenig weiße oder graue Asche, die in Salzsäure zum größten Teile löslich ist. Schiefergrau hinterläßt viel graue oder rötliche Asche, die in Salzsäure fast unlöslich ist. Animalschwarz hinterläßt viel Asche, die in Salzsäure löslich ist.

Eine nephelometrische Kupferbestimmung mit Salicylaldoxim in Blei-freien Substanzen.

Von

F. Alten, B. Wandrowsky und E. Knippenberg.

Aus der landwirtschaftlichen Versuchsstation Lichterfelde-Süd.

(Eingelangt am 27. Februar 1936.)

Für die mikrogravimetrische Kupferbestimmung sind als Fällungsmittel 5,7-Dibromoxin, Benzoinoxim und Salicylaldoxim gebräuchlich. Die Eigenschaft des Salicylaldoxim-Kupferniederschlages veranlaßte uns, dieses Reagens einer nephelometrischen Kupferbestimmung zugrunde zu legen.

Der voluminöse, grünlichweiße Niederschlag von Cu-Salicylaldoxim hat nach F. Ephraim [1] einen Kupfergehalt von 18,95%.

Bei der gravimetrischen Cu-Bestimmung nach F. Ephraim und W. Reif wird die Ausfällung des Cu in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen. Es wurde daher zuerst geprüft, wie weit die Stärke der Trübung von der Essigsäure- und Reagenskonzentration abhängig ist.

In einer der Lösungen mit gleichem Cu-Gehalt wurde die Zugabe an Essigsäure und Reagens so variiert, daß einmal bei gleichbleibender Reagensmenge die Essigsäurekonzentration erhöht und zum anderen Male die umgekehrte Versuchsrichtung eingehalten wurde. Die Trübungswerte dieses Versuches sind in Tabelle I zusammengestellt und zeigen, daß eine gleichmäßige Dosierung der Reagenzien erforderlich ist.

Tabelle I.

γ Cu in 15 ccm	ccm 30 %ige Essigsäure	ccm Reagens	rel. Tr.	ccm Reagens	ccm Essigsäure	rel. Tr.
10	0,5	1,0	27,0	0,5	3,0	36,0
10	1,0	1,0	52,0	1,0	3,0	45,0
10	2,0	1,0	54,0	2,0	3,0	38,0
10	3,0	1,0	55,5	3,0	3,0	33,0
10	5,0	1,0	10,0	5,0	3,0	40,0

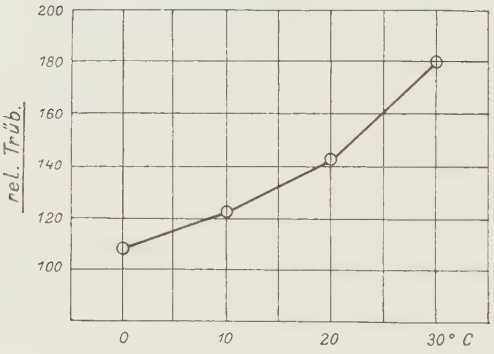
[1] B. **63**, 1928 (1930); vgl. auch W. Reif, Mikrochemie **9**, 424 (1931).

Um festzustellen, ob die Stärke der Trübung von der Temperatur abhängig ist, wurden Kupferlösungen von 50 γ Cu bei 0, 10, 20 und 30° C unter sonst gleichen Bedingungen angetrübt.

Wie das Diagramm I zeigt, steigt der Trübungswert der Kupferlösung mit der Temperatur an. Daraus ergibt sich, daß außer einer gleichmäßigen Dosierung der Reagenzien zur Reproduktion der Werte eine unbedingt konstante Temperatur eingehalten werden muß.

Um festzustellen, wann der Maximal-Wert der Kupfertrübung erreicht ist, wurde nach 15, 30, 60, 90 und 120 Minuten je eine angetrübte Kupferlösung von 30, 60 und 100 γ gemessen. Dabei zeigte sich, daß schon nach 30 Minuten 90% des Maximalwertes erreicht sind und daß nach 1½ Stunden die Messung unbedenklich durch-

Diagramm I



geführt werden kann. Dieser zeitliche Endwert kann auch für Konzentrationen bis zu 100 γ, wie aus Tabelle II hervorgeht, eingehalten werden.

Tabelle II.

γ Cu	Relative Trübung nach				
	15 Min.	30 Min.	60 Min.	90 Min.	120 Min.
30	60	74	78	81	81
60	140	155	160	165	164
100	255	260	263	263	265

Mit den Alkalien, Erdalkalien, Mn- und Al-Salzen geht das Reagens keine Reaktion ein. Dagegen stören Eisensalze, die mit Salicyldoxim eine braunrote Färbung liefern. Eine Trübungsmessung ist also bei Anwesenheit von Eisen nicht ohne weiteres möglich.

Versuche, das Eisen als Phosphat auszufällen oder überhaupt zu entfernen, scheiterten daran, daß ein Teil des Kupfers im Niederschlag verbleibt. Es besteht aber die Möglichkeit, die störende Färbung der Eisensalze durch Zugabe von Alkaliphosphaten oder Citraten oder durch erhöhte Acidität zu beseitigen.

Unter Berücksichtigung dieser notwendigen Zusatzmittel wurden zuerst Cu-Lösungen ohne Fe-Zugabe angetrübt. Die Trübungswerte für Cu-Mengen von 20—100 γ Cu bringt die Tabelle III.

Tabelle III.

γ Cu in 26 ccm	rel. Tr.	Mittel	Auf γ 10 Cu umgerechnet	Mittel	$\triangle$ %
20	56				
20	80	60,3	30,15		
20	45				
30	85				
30	81	82,0	27,3		+ 1,5
30	80				
40	110				
40	108	106	26,0		— 3,3
40	100				
60	165				
60	160	165	27,5	26,9	+ 2,2
60	170				
80	215				
80	220	215	26,9		± 0
80	210				
100	278				
100	263	269	26,9		± 0
100	265				

Bei einem Gesamtvolumen von 26 ccm besteht von 30 γ Cu aufwärts Proportionalität zwischen Trübung und Konzentration. Der

Wert von 20 γ liegt zu hoch. Die Beobachtung, daß die Trübungswerte von kleineren Cu-Mengen sowohl zu hoch als auch zu niedrig ausfallen können, wurde häufiger gemacht. Im ersten Fall scheint sich die Struktur der Trübungsteilchen stark verändert zu haben und täuscht so einen zu hohen Wert vor. Im zweiten Fall geht die Bildung des Cu-Salicyldoxims so langsam vonstatten, daß es zu einer Kristallbildung kommt, die im Nephelometer an deutlich sichtbaren Schlieren zu erkennen ist. Eine derartige Veränderung ist natürlich mit einer normalen Trübung nicht zu vergleichen und muß zwangsläufig einen falschen Wert ergeben.

Setzt man das Gesamtvolumen von 26 auf 16 ccm herab und verlängert die bis zur Trübungsmessung erforderliche Reaktionszeit auf 2½ Stunden, so lassen sich noch 10 γ Cu mit großer Genauigkeit bestimmen. Tabelle IV zeigt die Trübungswerte von 5—30 γ Cu.

Tabelle IV.

γ Cu in 16 ccm	rel. Tr.	Mittel	Auf 10 γ Cu umgerechnet	Mittel	$\triangle$ %
5	15,5				
5	21,0	23,8			
5	35,0				
10	45,0				
10	45,0	45,3	45,3		+ 1,1
10	46,0				
20	88,0				
20	90,0	87,7	43,9	44,8	— 2,0
20	85,0				
30	133,0				
30	135,0	135,7	45,2		+ 0,9
30	139,0				

Unterhalb 10 γ treten wieder die oben erwähnten Schwankungen des Trübungswertes auf.

Trotz der farbaufhellenden Zusätze ist der Einfluß von 10 mg Fe erheblich und schwankt als Minusbetrag zwischen 3 und 14% für

Konzentrationen von 10—30 γ Cu und zwischen 6 und 7% für Kupfermengen von 30—100 γ (Tabelle V u. VI):

Tabelle V.

γ Cu	rel. Tr.	Mittel	γ Cu + 10 mg Fe	rel. Tr.	Mittel	$\triangle$ %
5	15,5		5	8,5		
5	21 0	23,8	5	6,0	8,3	— 60,9
5	35,0		5	10,5		
10	45,0		10	42,0		
10	45,0	45,3	10	50,0	44,0	— 2,9
10	46,0		10	40,0		
20	88,0		20	80,0		
20	90.0	87,7	20	82,0	80,7	— 8,0
20	85,0		20	80,0		
30	133,0		30	117,0		
30	135,0	135,7	30	119,0	117,0	— 13,8
30	139,0		30	115,0		

Tabelle VI.

γ Cu	rel. Tr.	Mittel	γ Cu + 10 mg Fe	rel. Tr.	Mittel	$\triangle$ %
30	80	81,5	30	75	76,5	— 6,14
30	83		30	78		
50	132	135	50	120	124,0	— 8,15
50	138		50	128		
100	270	272,5	100	250	253,0	— 7,14
100	275		100	256		

Diese Störung, die durch die Lichtabsorption der noch vorhandenen Färbung bedingt ist, kann endgültig behoben werden, wenn man zur Standardlösung soviel Eisensalz zusetzt, daß sie im Farbton annähernd mit der Versuchslösung übereinstimmt. Wie wenig genau die Annäherung der Fe-Konzentration zu sein braucht, zeigt

die Tabelle VII, die selbst bei einem Fe-Verhältnis von 1 : 2 dennoch fast vollständige Gleichheit der Cu-Werte bringt.

Tabelle VII.

γ Cu	mg Fe	Ges. Vol. ccm	rel. Tr.	Mittel	△ %
10	5	16	46,0	45,5	
10	5	16	45,0		
10	10	16	48,0	47,5	+ 4,4
10	10	16	47,0		
20	5	16	90,0	92,5	
20	5	16	95,0		
20	10	16	92,0	91,0	— 1,6
20	10	16	90,0		
30	5	16	138,0	136,0	
30	5	16	132,0		
30	10	16	135,0	137,5	+ 1,1
30	10	16	140,0		
30	5	26	70,0	69,0	
30	5	26	68,0		
30	10	26	71,0	70,5	+ 2,2
30	10	26	70,0		
50	5	26	115,0	118,5	
50	5	26	122,0		
50	10	26	128,0	119,0	+ 0,42
50	10	26	110,0		
100	5	26	240,0	234,0	
100	5	26	228,0		
100	10	26	235,0	235,0	+ 0,43
100	10	26	235,0		

Enthält die zu untersuchende Substanz organisches Material, so muß dieses mit größter Sorgfalt verascht werden. Geringe Mengen Kohle adsorbieren Kupfer. Es wurden 4 gleiche Einwaagen einer Kleeheuprobe so verascht, daß bei 2 Proben ein Kohlerückstand verblieb, der, wie die Tabelle VIII zeigt, erhebliche Mengen Kupfer absorbiert, so daß dadurch völlig unbrauchbare Resultate erzielt werden.

Tabelle VIII.

3 g Kleeheu	rel. Tr.
gut verascht	80,0
gut verascht	80,0
wenig Kohle	45,0
viel Kohle	20,0

Zusammenfassende Arbeitsvorschrift:

Reagenzien:

1. Salicylaldoxim nach EPHRAIM. 1 g Salicylaldoxim wird in 5 ccm Alkohol ohne Erwärmen gelöst und diese Lösung langsam in 95 ccm auf 80° temperiertes H_2O gegossen. Die entstehenden Öltröpfchen lösen sich rasch wieder auf, starkes Umschütteln ist anfangs zu vermeiden. Ist die Lösung klar geworden, schüttelt man um und filtriert.

   Die Reagenzlösung ist für nephelometrische Untersuchungen stets frisch zu bereiten.
2. Essigsäure 30%ig.
3. Kaliumcitrat 20%ig.
4. Natriumphosphat (nach SÖRENSEN), gesättigt.
5. Natriumacetat (gesättigt).
6. Eisessig.

Die mit NH_3 gleichmäßig neutralisierten Versuchs- und Standardlösungen werden je nach dem Cu-Gehalt in Reagenzgläser mit 25 ccm Marke (30—100 γ Cu) oder in solche mit 15 ccm Marke (10—30 γ Cu) pipettiert. Zur größeren Sicherheit ist eine 3fache Ausführung und ein Blindversuch der verwendeten Reagenzien zu empfehlen. Nacheinander werden 3 ccm Essigsäure, 1 ccm Kaliumcitrat, 2 ccm KH_2PO_4 und 0,5 ccm Natriumacetat zugegeben. Das Lösungsgemisch muß vollkommen klar sein. Man füllt auf etwa 22 bezw. 12 ccm auf, mischt mit einem Kugelrührer und bringt sämtliche Reagenzgläser zwecks Temperaturausgleich in ein Gefäß mit Wasser. Es wird nun 1 ccm Reagens zugegeben und nochmals, ohne die Glaswände anzureiben, umgerührt. Nach 1½ (für

30—100 γ Cu) bezw. 2½ (für 10—30 γ Cu) Stunden wird 1 ccm Eisessig zupipettiert, gemischt und nach 30 Minuten die relative Trübung bestimmt. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden, bleiben die Trübungen während des ganzen Arbeitsganges im Wasser stehen.

Die Trübungen werden zweckmäßig im Stufenphotometer gegen Vergleichshelligkeit 4 und mit einem Rotfilter im Spezialglas nach ZANGEMEISTER gemessen.

Farbige und gefärbte Kristallfällungen.

Von

L. Rosenthaler,

Bern.

(Eingelangt am 3. März 1936.)

Der Gedanke, farbige und gefärbte Kristallfällungen in der mikrochemischen Analyse zu verwenden, geht von der Annahme aus, daß solche Fällungen leichter wahrnehmbar sein sollten, als farblose, wenn auch die Farbe bei starker Vergrößerung weniger hervortritt, als bei schwacher. Man wird dann ganz allgemein unter farbigen Niederschlägen solche verstehen, die ihrer Natur nach farbig sind, sei es, daß alle Komponenten oder nur einer derselben farbig ist, unter gefärbten solche, die ihrer Natur nach farblos sind, die man aber dadurch farbig macht, daß man sie einen farbigen Stoff adsorbieren oder mitreißen läßt. Man hat es also immer in der Hand, von einem farblosen Stoff eine farbige Kristallfällung zu erzielen, wenn man ein farbiges Fällungsmittel findet. Weniger leicht ist der zweite Fall zu verwirklichen. Doch fehlt es auch dafür nicht ganz an Beispielen. So hat Brunswik einen blauen Niederschlag von Silberzyanid dadurch erzielt, daß er die Blausäure auf eine Methylenblau enthaltende Silbernitratlösung einwirken ließ. Der in der Reaktion von Montequi aus Zinksalz und Ammonium-Quecksilber-Rhodanid bei Gegenwart von Spuren Kupfersalz entstehende Niederschlag ist auch unter dem Mikroskop deutlich gefärbt.

Von eigenen Feststellungen auf dem Gebiete der gefärbten Kristallfällungen seien folgende erwähnt: Weinsäure mit Quecksilber(2)-Azetat bei Gegenwart von Violett 5 Bo; Theophyllin mit demselben Quecksilbersalz bei Gegenwart von Gentianaviolett; Brechweinstein mit Silbernitrat bei Gegenwart von Anilinblau oder Wasserblau. Die auf Zusatz von festem Natriumazetat zu einer mit Solidgrün JJo gefärbten Silbernitratlösung entstehenden Kristalle sind stark grün gefärbt. Versetzt man eine Lösung von

Pyridium und Silberazetat in verdünnter Essigsäure mit Sulfaten oder verdünnter Schwefelsäure, so entstehen tiefrotbraune Drusen. Vielleicht gehört aber diese Reaktion schon in das Gebiet der farbigen Kristallfällungen. Von solchen seien die mit Orange II eintretenden Fällungen beschrieben. Zu den zunächstangegebenen Fällungen mit Alkaloiden wurde eine 1%ige Lösung des Farbstoffes in n/10-Salzsäure verwendet.

Akonitin (Nitrat). Amorpher Niederschlag. Gr. K 1 : 500 bis 1 : 750.

Alypin (Hydrochlorid). Sofort Fäden, meist gebogen, und Nadeln (auch in Sternen u. dgl.). Gr. K 1 : 2500—1 : 5000.

Antipyrin. Amorpher Niederschlag, der schon in 1%iger Lösung nicht mehr eintritt.

Apomorphin (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag. Gr. K. 1 : 750—1 : 1000.

Atropin (Sulfat). Mit dem festen Stoff amorpher Niederschlag, nicht in 1%iger Lösung.

Berberin (Hydrochlorid). Sterne und Büschel von Nadeln. Der mit der Lösung 1 : 1000 an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende Niederschlag geht beim Umrühren in Lösung. Mit Lösung 1 : 250 sphärokristallinische Gebilde.

Bruzin (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag; geht mit Lösung 1 : 250 wieder in Lösung.

Chinidin (Sulfat). Amorpher Niederschlag noch in Lösung 1 : 1000; mit 1 : 1500 Wiederauflösung.

Chinin (Sulfat). Wie Chinidin.

Cinchonidin (Sulfat). Der zunächst amorphe Niederschlag geht später — oft nur langsam — in Nädelchen über, die meist Drusen, Garben oder Büschel bilden. Bejahend noch mit Lösung 1 : 500, mit 1 : 750 Wiederauflösung.

Cinchonin (Sulfat). Amorpher Niederschlag mit Lösung 1 : 250; Wiederauflösung mit 1 : 500.

Diokain (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag noch mit der Lösung 1 : 5000; Wiederauflösung mit 1 : 7500.

Emetin (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag. Gr. K. zwischen 1 : 2000 und 1 : 2500.

Ephedrin (Hydrochlorid). Gelbe Nädelchen in Büscheln und Drusen. Gr. K. zwischen 1 : 300 und 1 : 500.

Ephetonin (Hydrochlorid). Sehr kleine Spieße (manchmal Fäden) meist in Drusen. Gr. K. zwischen 1 : 1000 und 1 : 1500.

Eukain B. (Hydrochlorid). Teils elliptische Blättchen, teils Stäbchen, beide auch in Drusen; mit der Lösung 1 : 7500 fast nur noch viereckige Blättchen. Gr. K. zwischen 1 : 7500 und 1 : 10.000.

Heroin (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag. Wiederauflösung schon mit Lösung 1 : 250.

Hexamethylentetramin. Gibt in Substanz, nicht mehr in 1%iger Lösung, braungelbe Nadelsterne.

Hydrastinin (Hydrochlorid). Gibt allmählich mannigfach geformte Platten, Faden und Fäden, mit Lösung 1 : 750 noch einige skelettartige Platten. Gr. K. zwischen 1 : 750 bis 1 : 1000.

Hyoszyamin (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag; Wiederauflösung mit der 1%igen Lösung.

Kodein (Phosphat). Zuletzt gelbe Nadelsterne, rascher durch Umrühren. Negativ mit Lösung 1 : 250.

Kotarnin (Hydrochlorid). Das Eintreten eines sehr leicht löslichen amorphen Niederschlags wird hier nur wegen des ganz anderen Verhaltens des nahe verwandten Hydrastinins bemerkt.

Larokain (Hydrochlorid). Der amorphe Niederschlag geht bei Verwendung der Lösung 1 : 250 wieder in Lösung.

Morphin (Hydrochlorid). Amorpher, mit Lösung 1 : 250 nicht mehr eintretender Niederschlag.

Novokain (Hydrochlorid). Sofort Nädelchen, meist in Drusen u. Sternen. Gr. K. zwischen 1 : 1500 u. 1 : 2000.

Panthesin (Sulfonat). Rasch Drusen oder Büschel gelber Nädelchen. Wiederauflösung mit Lösung 1 : 250.

Pantokain (Hydrochlorid) und

Prekain (Hydrochlorid). Amorpher Niederschlag. Wiederauflösung mit Lösung 1 : 250.

Piperazin. Nadeln und Nädelchen, mit Lösung 1 : 5000 hauptsächlich Garben aus solchen. Gr. K. zwischen 1 : 5000 und 1 : 7500.

Psikain Neu (Hydrochlorid). Rasch z. T. tief organgerote Garben und lockere Sterne aus Nadeln. Gr. K. 1 : 500—1 : 750.

Skopolamin (Hydrobromid) optisch aktiv. Allmählich stark verzweigte Büschel von Nadeln. Geht schon in 1%iger Lösung nicht mehr.

Skopolamin (Hydrobromid) inaktiv (Atroszin). Teilweise gebogene braungelbe Nadeln oder Spieße. Negativ in 1%iger Lösung.

Stovain (Hydrochlorid). Amorph. Gr. K. zwischen 1 : 500 und 1 : 750.

Strychnin (Azetat). Allmählich kleine Spieße in Garben und Büscheln u. dgl. Wiederauflösung in 1%iger Lösung.

Die Niederschläge besitzen i. A. die durch die orange Farbe des Fällungsmittels bedingte Färbung, von der es aber doch nicht wenige Ausnahmen gibt. Es können sowohl gelbe, braungelbe als tief orangerote Fällungen beobachtet werden. Da die Farbenunterschiede häufig an verschiedenen Stellen eines und desselben Präparates hervortreten, so mag es sich dabei um Unterschiede handeln, die damit zusammenhängen, daß die ausgefällten Stoffe an verschiedenen Stellen mehr oder weniger dicht angehäuft sind. Bei verschiedener Färbung der Kristalle eines Präparates mag auch Dichroismus in Betracht gezogen werden.

Auch auf anorganischem Gebiet lassen sich Fällungen mit Orange erzielen, so wenn man eine ammoniakalische Orangelösung zu der ammoniakalischen, wenn nötig durch Zusatz von Ammoniumchlorid hergestellten Lösung der Metallsalze gibt. Man erhielt so Fällungen des Orange mit $Ca^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Th^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$-Ionen. Die Lösung des Orange in n/10-Salzsäure gibt Fällungen mit den Salzen der Erdalkalien und vieler Schwermetalle.

Um auch Stoffe von saurem Charakter heranzuziehen, wurde weiter das Verhalten der Barbitale gegen Farbstoffe untersucht. So wurden farbstoffhaltige Fällungen erzielt, wenn man ammoniakalische Lösungen der Barbitale mit der ammoniakalischen Lösung verschiedener Farbstoffe (Methylenblau, Kitonblau A, Methylviolett, Phloxin, Rhodamin G H) zusammenbrachte. Es genügt, die mit dem Rhodamin beobachteten Erscheinungen zu beschreiben.

Allylisopropylbarbitursäure. Amorphe Fällung, später Prismen, Platten, vom Rande her auch Spieße z. T. in Büscheln und Sträußen.

Dial. Nach amorpher Fällung mehreckige, vielfach viereckige

oder unregelmäßige Plättchen und Platten, vom Rande her auch plumpe Stäbe, Spieße u. a.

Eldoral. In dem überwiegend amorph bleibenden Präparat bilden sich einige Drusen oder sphärokristallinische Gebilde.

Evipan-Natrium. Nach amorpher Fällung schwach gefärbte Plättchen neben stärker gefärbten drusigen oder sphärokristallinischen Gebilden.

Luminal. Erst amorphe Fällung, später Kugeln und sphärokristallinische Gebilde.

Noctal. Erst amorphe Fällung, später viereckige oder unregelmäßige Plättchen.

Pernocton. Nach amorpher Fällung zuletzt sphärokristallinische Gebilde oder Schollen.

Phanodorm. Erst amorphe Fällung, später Agglomerate von Kristallen, darunter Drusen oder Sphärokristalle.

Prominal. Zunächst amorphe Fällung, erst vor dem Eintrocknen einige kristallinische, meist sphärokristallinische Gebilde.

Sandoptal. Erst amorphe Fällung, später spindelförmige Gebilde, daneben Spieße und Sterne aus solchen und unregelmäßige Platten.

Veronal. Eine etwa zunächst eintretende kleinkörnige Fällung geht leicht wieder in Lösung. Dann entstehen neben Büscheln und Garben schwach gefärbter Nädelchen stark gefärbte Prismen, Stäbe, unregelmäßige Platten, Spieße, z. T. in verzweigten, manchmal geweihartigen Agglomeraten, letztere besonders vom Rande her.

Die Farbe der kristallinischen Gebilde ist meist tiefrot; in einigen Fällen, so bei den Nädelchen der Reaktionsprodukte des Veronals und den sphärokristallinischen Gebilden des Luminals wurde eine mehr braunrote Färbung beobachtet. Die Farbe der amorphen Fällungen ist vom Zerteilungszustand abhängig. Die gröberen Ausflockungen weisen unter dem Mikroskop eine Lilafarbe auf, so die von Allylsopropylbarbitursäure, Dial, Luminal, Noctal, Pernocton, Phanodorm, Prominal und Sandoptal.

Welchen Charakter die unter den beschriebenen Bedingungen erfolgenden Fällungen der Barbitale besitzen, mag dahingestellt

bleiben. Soweit basische Farbstoffe verwendet wurden, kann Salzbildung in Frage kommen. Dafür spricht vielleicht, daß sich aus einer heißen Lösung von Veronal und Rhodamin schwach rotgefärbte Kristalle ausscheiden. Daneben mag aber auch Adsorption von Farbstoff in Betracht kommen.

Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel danke ich auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung einer Anzahl von Farbstoffen.

Quantitative Bestimmung der Hippursäure im Blute.

Von

Harald Minibeck und Norbert Neumann.

Aus der I. Medizinischen Universitätsklinik in Wien
(Vorstand: Prof. Dr. H. Eppinger).

(Eingelangt am 7. März 1936.)

Im Zusammenhange mit Untersuchungen über die Bildung und Ausscheidung der Hippursäure nach Belastung mit Benzoesäure, welche der eine von uns mit D. Adlersberg [1] ausgeführt hat, erschien es von Interesse, auch über das Vorkommen von Hippursäure im Blute Untersuchungen anzustellen. Nachdem bereits früher der eine von uns eine relativ sehr einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Hippursäure im Harn angegeben hat, haben wir eine im Prinzip ähnliche Methode für Blut und andere Körperflüssigkeiten ausgearbeitet und den Hippursäuregehalt verschiedener Sera zu bestimmen versucht. Auch interessierte uns der Anstieg des Hippursäuregehaltes im Blute nach Belastung mit Benzoesäure. Ausführlichere Angaben über das Auftreten der Hippursäure im Blute bei nüchternen Patienten und nach Belastung mit Benzoesäure sei einer weiteren Mitteilung vorbehalten.

Bei der Durchsicht der Literatur fanden sich nur äußerst spärliche Untersuchungen über die Hippursäure im Blute. Von E. Friedmann und H. Tachau [2] wurde eine präparative Methode angegeben, um aus einer großen Blutmenge die Hippursäure in kristallisierter Form zu isolieren. Die Bedeutung dieser Methode liegt mehr in der Tatsache des auf diese Weise erbrachten Nachweises der Hippursäure im Blute. Von J. Kanzaki [3] wurde in neuerer Zeit eine quantitative Bestimmungsmethode angegeben. Nach den uns zugänglichen kurzen Angaben hierüber, wird die Hippursäure nach Oxydation anderer organischer Säuren mit Permanganat durch Ätherextraktion und Titration mit Lauge erfaßt. Von Interesse ist, daß in normalem menschlichen Serum verschiedener Tiere mit dieser Methode keine Hippursäure nachweisbar ist. Des weiteren

[1] D. Adlersberg und H. Minibeck, Ztschr. klin. Med. **129**, 392 (1936).
[2] Biochem. Ztschr. **35**, 88 (1911).

konnte J. KANZAKI [3] nachweisen, daß die roten Blutkörperchen für Hippursäure impermeabel sind. Angaben über den Gehalt an Hippursäure im Serum von Kranken konnten wir nicht auffinden.

Mit Hilfe der präparativen Darstellung der Hippursäure aus einer größeren Blutmenge haben J. SNAPPER und A. GRÜNBAUM [4] nach Belastung mit benzoesaurem Natrium nur Spuren von Hippursäure bei normalen Personen nachgewiesen. Bei leichten Nierenleiden fanden sie unter Zufuhr von 5 g benzoesaurem Natrium 4—10 mg%, bei schweren 25—80 mg%. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die präparative Methode nach den Angaben von E. FRIEDMANN und H. TACHAU [2] nur etwa 60—70% der Hippursäure erfaßt und auch dies nur bei Anwesenheit von wenigstens 10—20 mg%. Schließlich sei noch erwähnt, daß A. QUICK [5] bei nephrektomierten Kaninchen nach Belastung mit Benzoesäure und Glykokoll 0,114 g Hippursäure in 100 ccm Blut gefunden hat.

Nach Einsendung vorliegender Arbeit kam mir die von H. WAELSCH u. G. KLEPETAR [5a] angegebene Hippursäurebestimmung zu Gesicht, die auch für Blut anwendbar ist. Über ein Vorkommen der Hippursäure im Blute fehlen Angaben.

Methode der Hippursäurebestimmung im Blute.

Überblicken wir die zur Bestimmung der Hippursäure im Harn angewandten Methoden, so ergibt es sich, daß eine spezifische Reaktion zum Nachweis dieser Aminosäure nicht existiert. Man versucht daher meistens die Hippursäure durch Extraktion mit Essigäther oder Äther zu isolieren (A. v. BEZNAK [6]) und durch quantitative Bestimmung des Stickstoffes oder durch ein anderes Verfahren die Hippursäure zu erfassen. Nach zahlreichen Vorversuchen haben wir uns für die Extraktion mit Äther entschieden, welche sowohl nach unseren Versuchen, wie auch nach anderen Angaben die Hippursäure weitgehend isoliert erfaßt; bei dieser Extraktion stören höchstens Spuren von Harnstoff, Kreatin und Glykocholsäure.

Als besonders wertvoll erscheint es daher, daß Harnstoff und Kreatin, wie dies K. LINDERSTRØM-LANG [7] bereits nachwiesen, und

[3] Journ. of Biochem. **16**, 105 (1932).
[4] Kli. Wo. **3**, 101 (1922).
[5] Amer. Journ. Science **185**, 630 (1933).
[5a] Ztschr. f. physiol. Chem. **236**, 79 (1935).
[6] Biochem. Ztschr. **205**, 409 (1929).
[7] Ztschr. physiol. Chem. **173**, 32 (1926).

auch die Glykocholsäure, wie wir uns durch Vorversuche überzeugen konnten, bei dem von uns angewandten Bestimmungsverfahren — der Titration des Hippursäure-Aminostickstoffs in azetonischem Milieu — nicht stören. Dieser besondere Vorzug unserer Titrationsmethode beruht auf ihrer Eigentümlichkeit, Harnstoff und Glykocholsäure überhaupt nicht, Kreatin nur zu einem kleinen Bruchteile zu erfassen. Allfällig störende Stoffe sind also durch das gewählte Extraktions- und Bestimmungsverfahren vollständig ausgeschaltet und wir glauben mit Recht die gefundenen Werte auf die Hippursäure beziehen zu dürfen. Die Hippursäure läßt sich, wie dies schon LINDERSTRØM-LANG [7] zeigten, ohne vorhergehende Spaltung in ihre beiden Komponenten quantitativ titrieren, wodurch sich das Bestimmungsverfahren wesentlich abkürzt. Die Bestimmung der Hippursäure im Serum, in der von uns im folgenden angegebenen Weise, stellt eine Art Fraktionierung des Aminostickstoffes dar. Hierbei erfassen wir den mit Äther extrahierbaren Anteil. Aber erst durch die von dem einen von uns bereits bei anderer Gelegenheit angegebene kombinierte Bestimmung des Endpunktes der Titration mit einem Vergleich im Kolorimeter gestattet es, Hippursäuremengen von 1,0 mg% aufwärts quantitativ zu erfassen. Bei entsprechend größeren Serummengen lassen sich auch noch Werte unter 1,0 mg% bestimmen. Nach unseren Erfahrungen kommen aber im normalen Serum keine mit unserer Methode quantitativ erfaßbaren Mengen von Hippursäure vor. Wir bezeichnen daher Werte bis 1,0 mg% als Spuren, wie sie auch in die Fehlerbreite unserer Methodik hineinfallen können. Steigerungen über diesen minimalen Wert aber wurden von uns ohne wesentliche Schwierigkeiten bestimmt.

a) Herstellung des Filtrates: Zur Fällung des Eiweißes werden 5 ccm Serum mit 10 ccm dest. Wasser versetzt. Man verwendet als Gefäß ein Reagensglas, wie es für Blutzucker gebraucht wird. Nach kurzem Erhitzen in einem siedenden Wasserbade fügt man tropfenweise und unter Schütteln 10 ccm einer 8%igen Lösung von Ferrum oxydatum dyal. (MERK) hinzu. Hierauf kommt eine Messerspitze Magnesia usta hinzu. Mit einem reinen Glasstab wird das Ganze gründlich verrührt. Hierauf gießt man es in zwei WASSERMANN-Röhrchen und zentrifugiert kräftig. Die so erhaltene Flüssigkeit gießt man durch ein Blau-

bandfilter und erhält so nach kurzer Zeit ein wasserklares Filtrat.

b) Extraktionsverfahren: Ein sehr handlicher Apparat stand uns in der von H. Barrenscheen [8] angegebenen Konstruktion zur Verfügung. Mit seiner Hilfe können Flüssigkeiten bis zu 20 ccm mit Äther extrahiert werden, wobei die Extraktion durch Zusatz von Kochsalz in Substanz bis zur Sättigung unterstützt wird.

15 ccm Filtrat werden in den Apparat eingefüllt, löffelweise Kochsalz dazugefügt und 2 ccm konz. Salzsäure einpipettiert. Bei dem von H. Barrenscheen [8] angegebenen Apparat wird nunmehr eine Glasröhre mit einem Sieb am Ende vorsichtig in das mit der Flüssigkeit gefüllte Gefäß eingetaucht. Hiebei ist es zweckmäßig, Kochsalz und Flüssigkeit mit dem Glasstabe zu mischen. Hierauf wird Äther eingefüllt und der Apparat in Gang gesetzt. Die Zirkulation des Äthers im Apparate haben wir durch Eintauchen des mit Äther und Extrakt gefüllten Gefäßes in ein auf 60—70° geheiztes Wasserbad aufrecht erhalten. Die Extraktion ist nach ½—1 Stunde vollendet, doch halten wir auf alle Fälle eine Extraktionszeit von 1½ Stunden für zweckmäßig.

c) Abdestillation: Das Gefäß, welches Äther und Extrakt enthält, wird vom Extraktionsapparat nach beendigter Extraktion entfernt und an den Kühler angefügt. Der Äther wird in kürzester Zeit bei Verwendung desselben Wasserbades wie für die Extraktion abdestilliert. Es ist zweckmäßig, den Extraktionsapparat und den Kühler so anfertigen zu lassen, daß das Gefäß, welches Äther und Extrakt enthält, mit seinem Glasschliff sowohl an den Extraktionsapparat paßt, als auch an den Glasschliff des Kühlers befestigt werden kann.

d) Bestimmung im Ätherrückstand: Das Gefäß, welches den Ätherrückstand enthält, wird zur Entfernung von mitextrahierten Spuren von Salzsäure auf ½ Stunde in einen Brutschrank von 80° gestellt. Geschieht dies nicht, so stört dies, wie wir uns überzeugen konnten, bei der nachfolgenden Bestimmung. Zu dem Ätherrückstand, der sich noch immer in dem Gefäß befindet, welches zur Extraktion verwendet wurde, gibt man 2 ccm dest. Wasser und 4 Tropfen 0,1%ig. α-Naphtylrot. Dieser Indikator

[8] Publikation und Beschreibung des Extraktionsapparates erscheint demnächst.

ist von LINDERSTRØM-LANG[7] angegeben und seine Darstellung beschrieben worden. Seine Farbe in saurem Milieu ist rot, in alkalischem gelb. Man neutralisiert daher die Probe mit dem Indikator mit Hilfe einiger Tropfen n/40 alkoholische Natronlauge auf eine organgegelben Farbton, falls noch Spuren von Salzsäure vorhanden sind. Die Herstellung des Standards erfolgt mit 2 ccm dest. H_2O und gleichfalls 4 Tropfen α-Naphtylrot. Durch Zusatz einiger Tropfen n/40 alkoholischer Salzsäure wird der Standard auf eine rote Farbe gebracht.

Die zu untersuchende Probe wird hierauf gleichfalls von dem organgegelben Farbton auf dieselbe rote Farbe wie der Standard gebracht.

Man setzt jetzt sowohl zum Standard als auch zur Probe 30 ccm Azeton hinzu, wobei beide Proben sich wieder gelb färben. Als praktisch erweisen sich die auch für den Blutzucker verwendeten Reagensgläser bei der nun folgenden Titration. Man füllt daher den Standard von vornherein in ein Reagensglas. Die zu untersuchende Probe spült man mit den 30 ccm Azeton aus dem Gefäß, in dem sie sich seit der Extraktion befindet, gleichfalls in ein Reagensglas. Man muß hierbei achten, daß beide Reagensgläser die gleiche Weite besitzen.

Der Standard wird unter Zusatz von 0,3 ccm n/40 alkoholischer Salzsäure aus einer Mikrobürette auf einen gelbroten Farbton gebracht, das gleiche geschieht auch mit der Probe durch Hinzufügen von n/40 alkoholischer Salzsäure.

Zum genaueren Vergleich des Standards mit der Probe wird die Gleichheit des Farbtons in einem Kolorimeter kontrolliert. Bei der Verwendung eines AUTENRNETH'schen Kolorimeters wird der Standard am besten bei 30 eingestellt und die Probe mit Hilfe von mehrfachen Ablesungen verglichen. Stimmen die beiden Proben nicht vollständig überein, so ist es nach unseren Versuchen notwendig, eine entsprechende Korrektur vorzunehmen, wofür nachstehend ein Beispiel angeführt sei:

Standard . . . . . 0,3 ccm n/40 alkoholische Salzsäure.
Titration der Probe . . . 0,33 ccm n/40 alkoholische Salzsäure.

Bei der Untersuchung im Kolorimeter haben sich Standard und Probe verhalten wie 30 zu 29,5 (29,5 als Mittel von fünf Ablesun-

gen). Es ist daher der Titrationswert der Probe mit $\frac{29,5}{30} = 0,983$ zu multiplizieren. Das von uns gewählte Beispiel hat dann folgende Werte:

Standard . . . . . 0,3 ccm n/40 alkoholische Salzsäure
Titration der Probe . . 0,324 ccm n/40 alkoholische Salzsäure

Die Differenz zwischen Standard und Titrationswert der Probe ist also 0,024 ccm n/40 alkoholischer Salzsäure. Durch entsprechende Umrechnung läßt sich aus der verbrauchten Salzsäure der Gehalt an Aminostickstoff und damit auch der Hippursäuregehalt in der zu untersuchenden Probe bestimmen.

1 ccm n/40 alkoholische Salzsäure entspricht 0,35 mg Aminostickstoff, oder 4,47 mg Hippursäure. Bei den von uns angewendeten Mengen von Serum und Filtrat ergibt sich, daß, wie es zweckmäßigerweise als konstanter Wert berechnet wurde, 0,01 ccm verbrauchte n/40 alkoholische Salzsäure 1,49 mg% Hippursäure entspricht. Man hat daher nur die gefundenen Werte mit dieser Zahl zu multiplizieren. In dem von uns gewählten Beispiel entspricht also dem Titrationswert von 0,024 ccm n/40 alkoholischer Salzsäure ein Hippursäuregehalt von 3,04 mg% im Serum.

Kleine Differenzen des Titrationswertes, wie sie bei der Titration mit freiem Auge auftreten, können zwischen Standard und Probe einen beträchtlichen Fehler bewirken. Daher hat sich die Bestimmung mit dem Kolorimeter als sehr brauchbar erwiesen, wie dies aus den im folgenden beschriebenen Zusatzversuchen und Titrationen in reinen Lösungen hervorgeht. Diese Korrektur ist ohne weiters möglich, da bei Zusatz so kleiner Mengen von Salzsäure, wie er bei der angegebenen Bestimmung erfolgt, der Unterschied innerhalb gewisser Grenzen nur durch eine Zunahme der Farbintensität in Erscheinung tritt.

Versuche über die angegebene Hippursäurebestimmung im Blute.

Zur Orientierung über die Brauchbarkeit unseres Verfahrens wurde die Extraktion der Hippursäure aus reiner Lösung überprüft. Um die notwendige Zeit der Extraktion zu ermitteln, haben wir eine 0,020 g%ige Hippursäurelösung verwendet, eine Menge, die nur gelegentlich im Blute dürfte gefunden werden.

Extraktionszeit	Hippursäuregehalt in g%	
	in reiner Lösung 0,020 g % (durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl) 0,0195 g % (durch Titration nach Linderstrøm-Lang	
3 Stunden	0,0185	0,018
2 Stunden	0,0185	0,0185
$1^1/_2$ Stunden	0,190	0,185
1 Stunde	0,0180	0,0192
$^1/_2$ Stunde	0,010	0,0140

Wie aus den angegebenen Werten hervorgeht, genügt eine Extraktion in der Dauer von 1½ Stunden zur sicheren Extraktion auch größerer Hippursäuremengen im Blute.

Über die Brauchbarkeit und die untere Grenze der noch bestimmbaren Hippursäuremenge im Blute, haben wir uns durch entsprechende Zusatzversuche zu Pferdeserum zu orientieren versucht. Vorhergehende Extraktionsversuche mit reinen Lösungen bewiesen die praktisch quantitative Extrahierbarkeit der Hippursäure.

Hippursäurezusatz zu Pferdeserum in g% (Pferdeserum allein enthält keine meßbare Menge Hippursäure)	Gefunden im Ätherextrakte nach $1^1/_2$ stündiger Extraktion in g%	
0,010	0,091	0,0105
0,008	0,008	0,007
0,005	0,0051	0,0045
0,003	0,0025	0,0025
0,002	0,0016	0,0019
0,0015	0,0013	0.0013
0,0010	Spuren	Spuren

Wie bereits früher erwähnt, ergeben die Zusatzversuche ein Bild bis zu welcher unteren Grenze der Hippursäuregehalt im Serum noch quantitativ mit unserer Methode erfaßbar ist. Diese untere Grenze liegt zwischen 0,0010 und 0,0015 g%. Größere Werte wer-

den aber bei Einhaltung der angegebenen Vorschriften sicher bestimmbar. Wie es sich später zeigte, kommen Hippursäuremengen über 0,001 g% unter pathologischen Umständen recht häufig vor. Es gewinnt daher der Nachweis solcher in den Zusatzversuchen verwendeter Hippursäuremengen an Interesse. Außer über die Nachweisbarkeit der Hippursäure im Blute, ergeben die Zusatzversuche auch ein Bild über die Brauchbarkeit der angegebenen Methode und die Grenzen ihrer Genauigkeit. Diesbezüglich wäre zu sagen, daß die Differenz zwischen Hippursäurezusatz und wiedergefundenem Hippursäuregehalt im Ätherextrakte bei einer zugesetzten Menge von 0,010 bis 0,0015 g% von 2 bis 12% ansteigt, aber auch Werte zwischen 0,002 und 0,001 g% lassen sich noch eindeutig bestimmen.

Da über den Hippursäuregehalt im Blute kaum etwas bekannt zu sein scheint, haben wir, unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit der Methode, wie sie sich uns aus den Zusatzversuchen ergeben hat, die Hippursäure im Serum nüchterner Personen, insbesonders bei diversen Krankheiten zu bestimmen versucht.

Zusammenfassend wäre zu bemerken, daß sich mit der angegebenen Hippursäurebestimmung im Blute Werte von 0,001 g% aufwärts in für klinische Zwecke ausreichend genauer Weise bestimmen lassen.

Hippursäuregehalt im Blute.

Nachdem die roten Blutkörperchen, wie schon aus den Untersuchungen von J. Kanzaki hervorgeht, für Hippursäure impermeabel sind, haben wir die Bestimmung im Serum in der angegebenen Weise bei normalen und kranken Personen durchgeführt. Nach den Untersuchungen von J. Kanzaki[3] mit der von ihm angegebenen Methode sind im normalen menschlichen Serum und im Serum diverser Tiere keine meßbaren Hippursäuremengen nachweisbar. Über den Hippursäuregehalt bei pathologischen Umständen standen uns keine Angaben aus der Literatur zur Verfügung. Das untersuchte Blut wurde in den einzelnen Fällen stets am Morgen und bei nüchternen Personen aus der Vene entnommen. Wir geben in folgender Tabelle die Resultate der Reihenfolge nach bei Gesunden, Leber-, Nieren- und Herzkranken, sowie bei diversen anderen Leiden wieder.

Nr.	Diagnose	Hippursäure-gehalt in mg %	Anmerkung
1	normal (Ischias)	0	
2	normal (Neurose)	0	
3	normal (Neurose)	0	
4	normal (abgel. Polyarthritis)	0	
5	normal	0	
6	normal	0	
7	normal	0	
8	cor pulmonalis (Beträchtl. Stauung)	0,0034	
9	Dekomp. Hypertonie fast kompensiert	0,0032 Spuren	Ödeme
10	Dekomp. Hypertonie In kompensiertem Zustande	0,0024 Spuren	Atemnot Ödeme
11	Mitralvitium, schwer dekomp.	0,0030	Atemnot, Cyanose
12	Aortensuffizienz, Ödeme dekomp.	0,0030	Wa. +.
13	Mitralstenose, dekomp. vollst. komp.	0,0038 Spuren	
14	sogenannt. Icterus catarrhalis	0,0039	voll entwickelt
15	sogenannt. Icterus catarrhalis (mittelschwer)	0,0044	voll entwickelt
16	sogenannt. Icterus catarrhalis (mittelschwer)	0,0038	gleichfalls am Höhepunkt
17	sogenannt. Icterus catarrhalis (leicht)	0,0026	voll entwickelt
18	Lues hepatis sept. Temperaturen	0,0038	
19	sogenannt. Icterus catarrhalis (mittelschwer)	0,0044	abblassend
20	schwerer Leberparenchymschaden (Carcinom)	0,0050 0,0031	intensiv gelb Galaktose 4,3 g
21	kompl. Verschlußicterus (Carcinom)	0,0013 (Spuren?)	
22	inkompl. Verschlußicterus (Cholelithiasis)	0,0013 (Spuren?)	

Nr.	Diagnose	Hippursäuregehalt in %	Anmerkung
23	kompl. Verschlußicterus	0,0024	Kachexie Herzschwäche
24	Nephrosklerose (Urämie, Hypertonie)	0,0128	Rest N: 110 mg% Amino-N: 12,0 mg%
25	akute Nephritis (mäßige Stauung, Haematurie u. Cylinder)	0,0052	Rest N: 31 mg%
26	chron. Nephritis	0,0032	Rest N: 61 mg%
27	chron. Nephritis mit vorwiegend nephrotischem Einschlag	0,0013	Rest N: 68 mg%
28	akute Nephritis, Stauungsersch.	0,0055	Rest N: 78 mg%
29	myeloische Leukämie, akut verlaufend mit sept. Temperaturen	Spuren	bei hohem Fieber nüchtern!
30	Diabetes mellitus	Spuren	
31	Diabetes mellitus	Spuren	
32	Diabetes mellitus	Spuren	
33	morbus Basedow	0	Grundumsatz + 70%
34	morbus Basedow	0	Grundumsatz + 33%
35	Myxödem	0	Grundumsatz — 37%
36	Pneumonie	0 0038	bei 40° Fieber abgenommen
37	Pneumonie	0,0024	hochfiebernd
38	Pneumonie	0,0030	hochfiebernd
39	akute Gastritis	0	anacid
40	Ulcus ventriculi	Spuren	subacid
41	Carcin. ventriculi	0	anacid
42	Ulcus duodeni	0	hyperacid

Überblicken wir die Resultate der Hippursäurebestimmung im Blute in den angegebenen 42 Fällen, so fällt vor allem auf, daß bei den Gesunden überhaupt keine Hippursäure im Blute nach-

weisbar war, ein Befund, der in Übereinstimmung mit der einzigen uns zugänglichen Angabe von J. KANZAKI [8, 3] steht.

Als nächste Gruppe ergaben sich einwandfrei meßbare Mengen von Hippursäure bei 5 Fällen von schwer dekompensierten Herzerkrankungen mit Strauungserscheinungen. Es fanden sich 0,0024 g% bis 0,0038 g%. Bei Wiederholung der Untersuchung in annähernd kompensiertem Zustande fand sich im Blute dieser Herzkranken nur mehr spurenweise Hippursäure.

Unser besonderes Interesse wandten wir dem Auftreten der Hippursäure im Blute bei Leberkrankheiten zu. In den angegebenen 7 Fällen von sichergestelltem Leberparenchymschaden verschiedener Ätiologie fand sich durchwegs Hippursäure im Blute. Der Hippursäuregehalt im Blute schwankte zwischen 0,0026 und 0,0050 g%.

Im Gegensatz hiezu fand sich bei Icterus durch mechanische Kompression der abführenden Gallenwege Hippursäure nur in äußerst geringer Menge. Es traten Spuren bis 0,0024 g% auf.

Bei Nierenerkrankungen fanden sich hohe Werte von Hippursäure. Zwei Fälle von akuter Nephritis hatten einen Hippursäuregehalt im Blute von 0,0052 und 0,0055 g%. Ein Fall von Nephrosklerose mit urämischen Zeichen 0,0128. Bei einem Reststickstoff von 110 mg% hat der Hippursäurestickstoff etwa 1% des gesamten Stickstoffes betragen. Bei einem Fall von chronischer Nephritis mit vorwiegend nephrotischem Einschlag fand sich nur 0,0013 g%, obwohl der Reststickstoff bemerkenswerter Weise erhöht war.

An sonstigen Erkrankungen wurde bei einer Leukämie mit akutem Verlauf Hippursäure nur spurenweise gefunden. Bei drei Fällen von Diabetes mellitus traten auch nur Spuren von Hippursäure auf. Bei einem Fall von Myxödem fand sich keine Hippursäure. Ebenso war bei zwei Fällen von Morbus Basedow keine Hippursäure nachweisbar.

Drei Fälle von hochfiebernden Pneumonien enthielten im Blute 0,0024—0,0038 g% Hippursäure.

Bei vier Fällen von Erkrankungen des Magen, resp. Duodenums fanden sich keine meßbaren Mengen von Hippursäure.

Für das Vorkommen der Hippursäure im Blute kann man ganz allgemein verschiedene Faktoren verantwortlich machen. Vermehrte

Bildung durch Eiweißzerfall und durch das Freiwerden von Aminosäuren mit aromatischen Kernen hierbei, wie dies beispielsweise für das Thyrosin von O. Fürth und R. Scholl [9] nachgewiesen wurde. Auch Thyrosin und seine Derivate findet sich bereits bei Parenchymerkrankungen der Leber, wie sie der sogenannte Icterus catarrhalis repräsentiert, in etwas vermehrter Menge.

Für das Vorkommen der Hippursäure im Blute bei Herz- und Nierenkranken möchten wir vor allem die gestörte Wasserausscheidung verantwortlich machen. In solchen Fällen dachten wir an eine Retention der Hippursäure. Ist ja auch in diesen Fällen bei Belastung des Patienten mit Benzoesäure, wie sie A. Quick [5] als Leberfunktionsprobe angegeben hat, die Ausscheidung der Hippursäure im Harne verschleppt, so daß in vier Stunden nur ein Bruchteil der normalen Menge zur Ausscheidung gelangt. Anderseits geht aus den Untersuchungen von J. Snapper und A. Grünbaum [4] hervor, daß die Ausscheidung in 24 Stunden zwar verschleppt, aber doch in der gleichen Größe wie beim normalen Menschen erfolgt. Wir haben in noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen den Gehalt an Hippursäure im Blute bei Belastung mit Benzoesäure verfolgt und fanden bei Herzkranken mit Stauungserscheinungen, daß der Hippursäuregehalt im Blute nach Darreichung von Benzoesäure vier Stunden später ebenso hoch ist, wie nach zwei Stunden oder nur wenig absinkt. Beim normalen Menschen sinkt hingegen die Hippursäure nach vier Stunden auf Null ab. Wir behalten uns vor, über das Auftreten der Hippursäure unter Belastung mit Benzoesäure noch nähere Mitteilungen zu machen. Diese Befunde machen eine Retention der Hippursäure bei Herz- und Nierenkranken sehr wahrscheinlich und könnten vielleicht auch das Auftreten der Hippursäure im Blute erklären.

Schließlich weisen wir noch auf einen weiteren Faktor, nämlich die Eiweißfäulnis hin, die in allen Fällen gestörter Darmfunktion eine Rolle spielen könnte. Nach E. Baumann [10] wird das Auftreten der Hippursäure im Harne vorwiegend mit diesem Faktor in Zusammenhang gebracht.

In vorliegenden Untersuchungen haben wir nur versucht, die Hippursäure im Blute, über deren Auftreten unter pathologischen

[9] Biochem. Ztschr. **243**, 274 (1931).

[10] Ztschr. physiol. Chem. **10**, 131 (1885).

Umständen kaum etwas bekannt ist, durch eine quantitative Methode zu erfassen.

Diese Methode erfaßt ausschließlich den ätherextrahierbaren Anteil der Aminosäuren, weshalb die gefundenen Werte der Hippursäure entsprechen müssen. Von diesem Gesichtspunkte aus scheint uns die angegebene Methode für die Bestimmung der Hippursäure im Blute geeignet. Insbesonders werden durch das gewählte Titrationsverfahren störende, allfällig mitextrahierte Stoffe weitgehend ausgeschaltet.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Hippursäure im Blute angegeben, welche auf der Ätherextraktion der Hippursäure aus dem eiweißfreien Filtrat beruht, wobei die extrahierte Hippursäure als Aminostickstoff nach K. Linderstrøm-Lang [7] titriert wird. Die für so kleine Hippursäuremengen erforderliche große Genauigkeit wird durch den kolorimetrischen Vergleich zwischen Standard und Probe nach erfolgter Titration erreicht.

2. Zusatzversuche zu Serum ergeben bei Hippursäuremengen über 1—1,5 mg% gute Resultate. Solche Mengen treten unter pathologischen Bedingungen häufig auf. Serum nüchterner gesunder Personen enthält in Übereinstimmung mit den Angaben von J. Kanzaki [7] keine erfaßbaren Hippursäuremengen.

3. In 42 Fällen wurde bei nüchternen Patienten das Blut auf seinen Hippursäuregehalt untersucht. Während bei normalen Personen, wie gesagt, keine Hippursäure nachweisbar ist, treten bei Herz-, Nieren- und Leberkranken Hippursäure in meßbaren Mengen auf. Bei fiebernden Pneumonien fand sich gleichfalls Hippursäure im Blute. Bei Erkrankung des Magen und Dünndarms fehlte die Hippursäure vollständig, ebenso bei Basedow und Myxödem. Bei Diabetes mellitus fand sich spurenweise Hippursäure.

Über die Veraschung von organischem Material mit Salpetersäure.

Von

Hans Kaunitz.

Aus der I. Medizinischen Universitätsklinik in Wien
(Vorstand: Prof. Dr. H. Eppinger).

(Eingelangt am 25. März 1936.)

Bei der Veraschung von organischem Material mit konzentrierter Salpetersäure, besonders zur Bestimmung der Alkalimetalle, werden in der Regel Quarztiegel verwendet. Wenn man etwa 5 g des betreffenden Organs der Veraschung zuführen will, was für die spätere Durchführung der einzelnen Mikromethoden am zweckmäßigsten ist, so werden Tiegel von ungefähr 40 mm Höhe, 55 mm oberem Durchmesser und 15 mm Standflächendurchmesser gebraucht. Das Material wird mit konz. Salpetersäure übergossen und bis zur vollständigen Lösung (meist über Nacht) in einem Brutschrank von 60—80° belassen, dann wird der Tiegel auf einem Asbestring in einen Porzellantiegel gestellt und durch die Bunsenflamme auf etwa 400° erhitzt; ein höheres Erhitzen ist unzulässig, um Verluste an Alkalimetallen zu vermeiden. Auch wir arbeiteten längere Zeit mit dieser Art der Veraschung, machten aber sehr schlechte Erfahrungen damit, weil das Auftropfen von Salpetersäure auf den heißen Tiegel zu häufigem Spritzen des Inhaltes und damit unweigerlich zu Verlusten führt; läßt man aber den Tiegel, nachdem jedesmal die Salpetersäure abgeraucht ist, stärker auskühlen, so ist das zur quantitativen Bestimmung unumgängliche gründliche Abspülen der Wände des Tiegels kaum möglich, ferner ist diese Art der Veraschung ganz außerordentlich zeitraubend. Obzwar wir die Veraschung von 5 g Leber in 8—12 Stunden vornahmen, gelang es uns fast nie, ganz ohne Verlust zu ar-

beiten; außerdem ist es während dieser Zeit nicht möglich, das Material unbeaufsichtigt zu lassen.

Aus diesem Grunde wendeten wir zunächst die in Abbildung 1 dargestellte Tiegelform aus wasserhellem Quarz an, deren Rauminhalt durch die in der Abbildung vermerkten Maße charakterisiert ist. Bei der Veraschung in einem solchen Tiegel besteht der Vorteil, daß die leicht nach innen gebogene Wand das Abspritzen von Material vermindert, ferner, daß abspritzende Teilchen auf den Aufsatz (a) fallen und von dort wieder zurückgespült werden

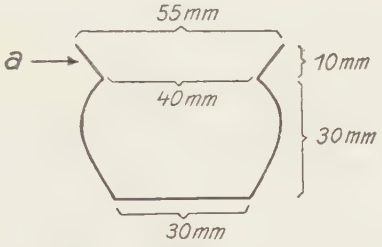


Abb. 1.

können. Mit dieser Methode gelang es tatsächlich, die Verluste zu verringern und die Arbeitszeit um einige Stunden abzukürzen; aber auch diese Form verlangt ständige Bedienung.

In letzter Zeit sind wir mit bestem Erfolge zu der in der Abbildung 2 dargestellten Tiegelform übergegangen, die wir ebenfalls

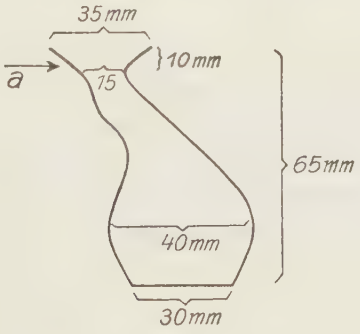


Abb. 2.

aus wasserhellem Quarz herstellen ließen (die Maße sind auf der Abbildung vermerkt); die Biegung des Tiegels, die relativ kleine Öffnung und der Aufsatz (a) verhindern bei nicht allzu unvor-

sichtiger Hantierung beim Veraschen das Abspritzen fast vollständig. Die Sicherheit ist eine so große, daß wir sogar dazu übergehen konnten, das Zutropfen von Salpetersäure nach der vollständigen Trocknung des zu veraschenden Materials automatisch erfolgen zu lassen. Wir verwendeten dazu das in Abb. 3 dargestellte Gerät, das über dem Tiegel an einem Stativ befestigt wird. Die einmalige Füllung des Fläschchens genügt meist, um 5—8 g Or-

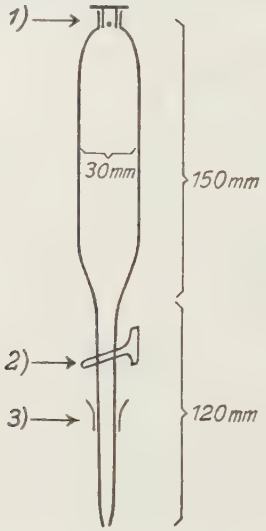


Abb. 3.
1. Stöpsel mit seitlicher Durchbohrung.
2. Eingeschliffener Hahn.
3. Tropfenfänger.

gan zu veraschen, es ist bloß nötig, von Zeit zu Zeit die Stellung des Tiegels ein wenig zu verändern, damit die Wand gleichmäßig abgespült wird. Die Veraschung der angegebenen Menge kann auf diese Weise fast immer in längstens drei Stunden durchgeführt werden. Es ergeben sich also bei dieser Methode folgende Vorteile: Minimale Verluste, eine wesentliche Zeitersparnis und nur zeitweilige Beaufsichtigung.

Die mikroanalytische Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach L. Tschugaeff und Th. Zerewitinoff.

Eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der aktiven Wasserstoff-Atome und des von der Substanz verbrauchten Grignard-Reagens.

Von

Arnulf Soltys.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz
(Vorstand Prof. Dr. Hans Lieb).

(Eingelangt am 19. März 1936.)

Die von Th. Zerewitinoff und L. Tschugaeff angegebene Bestimmung aktiver Wasserstoffatome hat sich seit langem als wertvolles Hilfsmittel bei der Konstitutionsermittlung natürlicher und synthetischer organischer Stoffe bewährt. Die Grundlage dieser Methode bildet die Reaktion von Methyl-Magnesium-Jodid mit Substanzen, die irgendwelche saure oder basische wasserstoffhaltige Gruppen aufweisen, wobei rasch und quantitativ die äquivalente Menge Methan gebildet wird, welche dann leicht gasvolumetrisch gemessen werden kann.

$$CH_3MgJ + RH = CH_4 + RMgJ$$

Das für die Bestimmung notwendige Grignard-Reagens ist sowohl gegen Feuchtigkeit als auch gegen Sauerstoff außerordentlich empfindlich. Mit Wasser bildet das Reagens Methan,

$$CH_3MgJ + H_2O = CH_4 + JMgOH$$

während es Sauerstoff unter Bildung schwer löslicher Oxydationsprodukte aufnimmt.

$$CH_3MgJ + O = CH_3OMgJ$$

Obwohl schon Th. Zerewitinoff selbst die Anwendung eines indifferenten Gases zur Vermeidung dieses Sauerstoffehlers vorschlug, wurde diese notwendige Vorsichtsmaßregel — sehr zum Schaden der Methode — oft außer acht gelassen.

Von mehreren Autoren sind Apparate angegeben worden, die es ermöglichen, mit kleinen Substanzmengen das Auslangen zu finden. B. Flaschenträger [1] arbeitet in einer Luftatmosphäre, was nach dem oben Erwähnten die Ergebnisse sehr unsicher machen muß. Unter diesen Bedingungen bildet das Reagens nicht nur mit der Substanz Methan, sondern absorbiert gleichzeitig auch Sauerstoff, so daß neben der Volumvermehrung auch eine Volumverminderung stattfindet. Der endgültige Wert ist dann abhängig vom Zeitpunkte der Ablesung, was nur bei ganz genauer Übereinstimmung der Zeitverhältnisse bei der Ermittlung des Blindwertes und bei der Bestimmung selbst zu brauchbaren Werten führt. P. M. und G. F. Marrian [2] sowie H. Roth [3] arbeiten in einer Stickstoffatmosphäre. Roth kann so sehr exakte Bestimmungen durchführen. Die Schwierigkeit, daß das Grignard-Reagens an der Luft in kurzer Zeit verdirbt, umgeht Roth dadurch, daß er kleine Mengen davon in Glasröhrchen unter Stickstoff einschmilzt. Unter diesen Bedingungen ist das Reagens jahrelang haltbar.

E. P. Kohler, J. F. Stone und R. C. Fuson [4] haben darauf hingewiesen, daß mit Hilfe von Grignard-Reagens nicht nur der aktive Wasserstoff bestimmt werden kann, sondern daß diese Reaktion noch mehr auszusagen vermag, sobald es gelingt, auch die Menge des von der Substanz verbrauchten Reagens zu messen. Die genannten Autoren haben auch einen Apparat angegeben, der diese Messung bei Verwendung von etwa 0,2 g Substanz zu machen erlaubt. Die dafür notwendige Einrichtung ist allerdings umfangreich und gebrechlich und ihre Zusammenstellung lohnt sich nur, wenn der Apparat dauernd benützt wird.

Unter Ausnützung der Vorteile, die das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen bietet, ist es mir gelungen, die Vorrichtung dazu so handlich zu machen, daß sie ohne große Mühe und in kurzer Zeit in Stand gesetzt werden kann. Ihre Bedienung ist so einfach und sicher, daß dieser Apparat auch dann mit Vorteil zu benützen ist, wenn lediglich die Bestimmung der aktiven Wasserstoffatome gefordert wird.

---

[1] Ztschr. physiol. Chem. **146**, 219 (1925).
[2] Biochem. Journ. London, **24**, 276 (1930).
[3] Mikrochemie **11**, 140 (1932).
[4] Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, II, 3181 (1927).

Der Apparat ist nach einmaliger Beschickung mit dem Reagens für etwa 50 Bestimmungen bereit und jederzeit gebrauchsfertig. Er gestattet es, in einem Arbeitsgange sowohl die durch die Substanz gebildete Menge Methan und damit die Zahl der aktiven Wasserstoffatome zu bestimmen, als auch durch Rückbestimmung des unverbrauchten Reagens die Menge des von der Substanz verbrauchten zu messen. Beide Reaktionen spielen sich durchaus nicht immer gleichmäßig ab. Zum Beispiel wird die Sauerstoff-Doppelbindung der Carbonylgruppe unter Anlagerung von Methylmagnesiumjodid aufgespalten.

$$RR'CO + CH_3MgJ = RR'COMgJ \,.\, CH_3$$

Auch die Carbonylgruppe von ESTERN zeigt eine ähnliche Reaktion. Außerdem vermögen auch Nitrile, Nitroverbindungen und eine Reihe anderer Molekülgruppen ohne Methan-Bildung GRIGNARD-Reagens zu binden.

Der Wert dieser Methode liegt darin, daß sie auf Atomgruppen, die wohl Reagens verbrauchen, aber dabei kein Methan entwickeln, aufmerksam macht, bzw. diese quantitativ zu bestimmen gestattet.

Analysenbeispiele.

Substanz	mg Subst.	ccm CH_4 ber.	ccm CH_4 gef.	$\frac{n}{10}$ Reag. verbraucht ccm	akt. H. ber.	akt. H. gef.	Mol. Reag. verbraucht	t	Lösungsmittel
Benzoesäure	3,324	0,61	0,62		1	1,02		19°	Pyridin
Benzoesäure	3,412	0,63	0,65	0,287	1	1,03	1,02	21°	Amyläther
Benzoesäure	3,861	0,71	0,69	0,329	1	0,98	1,04	17	Amyläther
Salicylsäure	3,769	1,22	1,19	0,565	2	1,95	2,03	16	Amyläther
Salicylsäure	4,767	1,55	1,51	0,670	2	1,96	1,04	20	Amyläther
Cholesterin	17,81	1,01	0,99	0,467	1	0,98	1,01	16	Amyläther
Cholesterin	11,10	0,65	0,67	0,286	1	0,99	1,00	21	Anethol
Diphenylamin	8,17	1,08	1,09	0,493	1	1,01	1,02	17	Anethol
Pikrinsäure	4,736	0,47	0,47		1	1,00		17	Anethol
Pikrinsäure	4,736	0,47	0,68	0,902	1	1,45	2,38	85	Anethol
Pikrinsäure	6,290	0,62	0,64		1	1,03		22	Anethol
Pikrinsäure	6,290	0,62	0,83	1,04	1	1,34	3,80	75	Anethol
m-Nitroanilin	5,849	0,95	1,22		2	1,29		19	Anethol
m-Nitroanilin	5,849	1,90	1,94	0,518	2	2,05	3,48	95	Anethol
Parabansäure	2,720	1,07	1,00	0,624	1	2,06	2,61	15	Amyläther

Aus den angegebenen Beispielen geht hervor, daß Substanzen, die als besondere Gruppe nur solche mit aktivem Wasserstoff enthalten, ebenso viel Reagens verbrauchen als sie Methan zu bilden vermögen. Substanzen mit Carbonyl- oder Nitrogruppen verbrauchen viel mehr an Reagens und geben damit die Anwesenheit von Atomgruppen kund, die Methylmagnesiumjodid verbrauchen, ohne Methan zu bilden [5].

Für eine tiefer gehende Auswertung reicht die geringe Zahl der untersuchten Verbindungen nicht aus, jedoch können die allgemein bekannten Reaktionen der GRIGNARD-Verbindungen Anhaltspunkte über den zu erwartenden Reagensverbrauch einer Verbindung liefern.

Das Reagens ist im Apparate selbst unter Stickstoff aufbewahrt und so monatelang haltbar. Die genaue Feststellung seines Gehaltes wird im Apparate selbst vorgenommen, indem man eine gemessene Menge Reagens unter Luftabschluß dem Vorratsgefäß entnimmt, mit einem Überschuß von Anilin zur Reaktion bringt und die dadurch entwickelte Menge Methan mißt. Ursprünglich wurde zur Zersetzung des Reagens Wasser verwendet. Wegen seines großen Dampfdruckes waren aber umständliche Korrekturen des entwickelten Gasvolumens notwendig, weshalb jetzt Anilin, das keinen merkbaren Dampfdruck besitzt, verwendet wird.

Zur Analyse wird nur die dafür notwendige Menge Reagens dem Vorratsgefäß des Apparates entnommen. Wenn die Umsetzung mit der Substanz stattgefunden hat, wird der noch unverbrauchte Anteil an Reagens durch Zersetzung mit Anilin und Messung des entwickelten Methans bestimmt. Da alle diese Messungen hintereinander im selben Apparat gemacht werden, braucht die gesamte Analyse nicht mehr Zeit als eine gewöhnliche Bestimmung des aktiven Wasserstoffes.

Mit einem 0,2 molaren Reagens verläuft die Reaktion von Methylmagnesiumjodid gewöhnlich quantitativ. Verschiedene Beobachtungen [6] haben aber gezeigt, daß manche Körperklassen nur mit höher gestelltem Reagens die zu erwartende Menge Methan ab-

[5] Anhaltspunkte bezüglich der Reaktionen der Carbonylgruppe geben KOHLER, STONE und FUSON l. c.

[6] H. WIELAND u. F. HÖLSCHER, A. **500**, 70 (1932); O. SCHMITZ-DUMONT u. K. HAMANN, B. **66**, 71 (1933); F. HOMROWITZ u. K. ZIRM, B. **62**, 163 (1929).

geben. Bei diesen Untersuchungen wurde wohl immer die Stärke des hergestellten Reagens gemessen, aber es unterliegt keinem Zweifel, daß die Reaktion selbst mit einem wesentlich schwächeren Reagens vor sich gegangen ist. Beim Abmessen des Reagens an der Luft und beim Überführen in das Reaktionskölbchen geht nämlich ein erheblicher Teil desselben zugrunde, was schon äußerlich durch die Bildung des weißen Niederschlages während dieser Manipulation erkennbar ist.

Die hier angegebene Methode ermöglicht es, die Konzentration des Reagens einwandfrei anzugeben, weshalb sie auch für das Studium der Reaktionen von Methylmagnesiumjodid mit bestimmten Körperklassen ganz besonders geeignet erscheint. Da die Reagensbürette des Apparates noch 0,005 ccm sicher zu schätzen gestattet, kann mit den später angegebenen Dimensionen derselben das Reagens bis 0,5 molar sein, wenn die Ablesefehler unter 1% liegen sollen. Dabei ist natürlich die durch das Lösungsmittel der Substanz verursachte Verdünnung zu berücksichtigen. Sind höhere Konzentrationen notwendig, so muß man auf die Rückbestimmung des unverbrauchten Reagens verzichten. In diesem Falle ist seine Konzentration allerdings keiner Beschränkung unterworfen. Dazu sei noch erwähnt, daß die vollständige Bestimmung in einer bis 0,6-molaren Lösung stattfinden kann, wenn man für die Substanz kein Lösungsmittel verwendet, was in vielen Fällen möglich ist.

Der Stickstoff.

Sowohl zur Herstellung des Reagens als auch zur Bestimmung selbst wird Stickstoff von 99,9% Reinheit verwendet. Solcher Stickstoff wird von der einschlägigen Industrie zur Füllung von Glühlampen hergestellt, so daß seine Beschaffung keine Schwierigkeiten macht. Es lohnt sich nicht, Stickstoff schlechterer Qualität erst im Laboratorium mit einer immerhin umfangreichen Apparatur zu reinigen. Stickstoff von so hohem Reinheitsgrad kann für die Bestimmung ohne weiteres nach Entnahme mit einem Reduzierventil verwendet werden. Es ist lediglich notwendig, ihn durch eine Quecksilberventilflasche und zur Trocknung durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure und durch ein U-Rohr mit Anhydrone (Magnesium-Perchlorat) oder mit Phosphorpentoxyd zu leiten.

Anhydrone leistet dasselbe wie Phosphorpentoxyd, ist aber wegen seiner leichteren Handhabung vorzuziehen.

Sollte aus irgendwelchen Gründen Stickstoff von so hohem Reinheitsgrad nicht zu beschaffen sein, so muß dieser vollständig von Sauerstoff befreit werden, indem man ihn über glühendes Kupfer und dann durch 50%ige Kalilauge und konz. Schwefelsäure leitet. Nähere Angaben darüber finden sich bei H. ROTH [3].

Die Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel für das Reagens wird Amyläther verwendet. Für die zu untersuchende Substanz ist seine Verwendung wegen seines schlechten Lösungsvermögens eng begrenzt.

Die Lösungsmittel für die Substanzen sollen frei sein von Verbindungen, die mit Methylmagnesiumjodid in Reaktion treten. Das gelingt aber nur bis zu einem gewissen Grade, denn sowohl öfteres Destillieren als auch Aufbewahren über Natrium vermögen meist nicht zu verhindern, daß die Lösungsmittel in einer Menge von etwa 1 ccm nicht doch mit dem GRIGNARD-Reagens geringe Mengen Methan — den Blindwert — bilden. Die Blindwerte der Lösungsmittel sind bei Einhaltung gewisser Bedingungen aber so konstant, daß sichere Resultate erhalten werden können, wenn die zur Analyse verwendete Menge Lösungsmittel nicht mehr als 0,2 ccm Methan bildet. Höher soll der Blindwert nicht sein, weil sonst das Verhältnis des Blindwertes zum abgelesenen Volumen zu ungünstig wird. Der Blindwert kann auch durch Herabsetzung der Lösungsmittelmenge kleiner gemacht werden. Aus diesem Grunde verwendet man nicht zu viel des Lösungsmittels. Es genügen meist 0,5 ccm, was bei einer Einwaage von 5 mg immerhin erst eine 1%ige Lösung ergibt.

Der Blindwert muß immer für dieselbe Lösungsmittelmenge bestimmt werden, die später zur Analyse benützt wird, weil er mit der Menge des Lösungsmittels nicht genau entsprechend anwächst. Die Ursache für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß das Reagens im leeren Reaktionsgefäß allein auch schon eine kleine Menge Methan zu bilden vermag; diese beträgt etwa 0,05 ccm und ist wohl auf Spuren Feuchtigkeit zurückzuführen, die auch nach dem Trocknen der Glasoberfläche noch anhaften (Wasser-

haut). Der Blindwert setzt sich somit aus zwei Faktoren zusammen, von denen der eine von der Menge des Lösungsmittels unabhängig ist.

Als ganz ausgezeichnetes Lösungmittel, das auch ohne Schwierigkeit auf den gewünschten Grad der Reinheit gebracht werden kann, hat sich Anethol bewährt. Man wird in den meisten Fällen damit auskommen. Anethol (F. P. 22°) ist bei Zimmertemperatur fest, kann aber schon durch Aufstellen an einem warmen Ort (Heizung) oder durch Einstellen in warmes Wasser verflüssigt werden. Es besteht dann keine Gefahr, daß es etwa schon beim Abmessen in der Pipette erstarrt.

Andere Lösungsmittel sind Anisol und Pyridin. Anisol ist ebenso leicht zu reinigen wie Anethol, hat aber nicht so gutes Lösungsvermögen wie dieses.

Pyridin ist ohne Zweifel das beste Lösungsmittel, hat aber den Nachteil, daß es sehr schwer so weit zu reinigen ist, daß der Blindwert in angemessenen Grenzen bleibt. Bei sehr schwer löslichen Substanzen gelingt das Lösen oft, wenn man, einem Vorschlage von L. Krellwitz[7] entsprechend, dem Anisol oder noch besser dem Anethol etwas Pyridin zusetzt. Man stellt sich eine Mischung von Pyridin und Anethol im Verhältnis 1 : 5 her und bestimmt den Blindwert des Gemisches. Der geringe Zusatz von Pyridin erhöht das Lösungsvermögen ganz bedeutend. Bei Zuckern und ähnlichen Substanzen kommt man ohne die Verwendung von reinem Pyridin nicht aus und muß dann einen verhältnismäßig hohen Blindwert in Kauf nehmen.

Beim Arbeiten mit Pyridin muß sein Dampfdruck bei der Reduktion des gefundenen Methanvolumens berücksichtigt werden, indem der Dampfdruck vom Barometerstande bei der Berechnung in Abzug gebracht wird[8]. Verwendet man als Lösungsmittel für bestimmte Zwecke Gemische mit erheblichem Dampfdruck, so ist es nicht ohne weiters möglich, die Summe der Dampfdrucke in Rechnung zu setzen. Man verfährt so, daß man in den temperatur-konstanten Apparat durch B_1 eine bestimmte Menge des Gemisches einläßt, 10 Minuten schüttelt und dann das Volumen in der Gasbürette abliest. Die Differenz zwischen der Menge des eingelassenen Lösungsmittels und dem abgelesenen Gasvolumen ist — für eine bestimmte Temperatur — die Korrektur für den

[7] Diss. Freiburg i. Br., 1914, 30. Auch bei Roth l. c. finden sich Angaben darüber.

[8] Am Schlusse sind die Tensionen des Pyridins in einer Tabelle angegeben.

Gesamtinhalt des Apparates. Wenn dieser bekannt ist, läßt sich leicht der Anteil für das abgelesene Volumen errechnen. Da es sich nur um kleine Korrekturen handelt, kann ein so gefundener Wert in den geringen Bereich der Zimmertemperatur als konstant angenommen werden.

Die Ermittlung des Rauminhaltes V des Apparates geschieht einfach dadurch, daß man das Quecksilber in der Bürette bei Atmosphärendruck B auf Null stellt, dann den Apparat schließt und die Birne senkt. Man liest dann die Volumdifferenz v direkt an der Bürette ab und mißt andrerseits die Druckdifferenz p in Millimetern als Niveauunterschied des Quecksilbers in den beiden Schenkeln der Bürette:

$$V = B \cdot \frac{v}{p}$$

Amyläther wird zur Herstellung des GRIGNARD-Reagens und als Lösungsmittel vorbereitet, indem man ihn aus einem Destillierkolben mit langem Ansatz unter Luftkühlung destilliert. Bevor das Destillat in einer bei 100° getrockneten, noch warmen Glasstöpselflasche aufgefangen wird, treibt man durch starkes Heizen den Kondensationsring durch das ganze Ansatzrohr, um jede Spur Feuchtigkeit zu vertreiben. Das gelingt leicht, wenn das Kühlrohr für kurze Zeit mit Papier bedeckt wird, um die Wärmeabgabe einzuschränken. Der Amyläther wird über Natrium gut verschlossen aufbewahrt.

Anethol wird ebenso wie der Amyläther vorbereitet. Es wird aber über Kalium aufbewahrt, weil Natrium auf dem Anethol schwimmt.

Über die Vorbereitung von Pyridin und Anisol vergleiche man die Angaben von ROTH[3]. Über seine Verwendung als Lösungsmittel machen O. SCHMITZ-DUMONT und K. HAMANN[9] beachtenswerte Angaben.

Anilin zur Gehaltsbestimmung des Reagens wird lediglich destilliert. Spuren Feuchtigkeit schaden nicht, wohl aber leichter flüchtige Verbindungen wegen ihres Dampfdruckes.

Die Herstellung des Reagens.

In ein 200 ccm fassendes Rundkölbchen ist ein Kühler und ein Einleitungsrohr mit einem Schliffe eingesetzt (Abb. 1). Mit Hilfe eines ausgesuchten Korkstöpsels und tadellosen Bohrungen kann der Apparat auch aus seinen Teilen zusammengesetzt werden, jedoch bietet

[9] C. 1934 I, 2572.

der Glasschliff größere Sicherheit in der Herstellung des Reagens. Das Kölbchen wird mit 0,60 g Magnesium, 2,50 ccm Jodmethyl und 50 ccm frisch destilliertem Amyläther beschickt. Durch das Einleitungsrohr wird das Kölbchen mit trockenem Stickstoff gefüllt und dann weiter ein ganz langsamer Stickstoffstrom durchgeleitet (1 Blase die Sekunde). Der Kühler wird in Betrieb gesetzt und nachdem man ein Körnchen Jod eingeworfen hat, um die Reaktion in Gang zu bringen, wird zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Aus dem Reagens müssen schließlich die letzten Spuren Jodmethyl entfernt werden, weil es wegen seines hohen Dampfdruckes einerseits und wegen der Bildung von Äthan andererseits (H. Roth) zu fälschlicher Volumvermehrung Anlaß gibt. Dazu wird das Kühlerende mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Die Schlauchverbindung dorthin ist durch einen Quetschhahn geschlossen. Ebenso wird jetzt die Stickstoffzuleitung vor dem Einleitungsrohr abgesperrt. Der Kühler wird abgestellt und der Brenner am Wasserbade ausgedreht. Man beginnt nun den Quetschhahn am Pumpenschlauch langsam zu öffnen. Es tritt lebhaftes Sieden ein, wodurch neben geringen Mengen Amyläther das ganze Jodmethyl entfernt wird. Sobald dieser Quetschhahn ganz geöffnet ist, wird der andere am Einleitungsrohr so weit geöffnet, daß wieder eine Blase die Sekunde durch die Waschflasche geht. Nach 15 Minuten schließt man wieder den Hahn zur Pumpe. Der Quetschhahn des Einleitungsrohres wird langsam geöffnet, so daß sich das Kölbchen mit Stickstoff füllt. Wenn das der Fall ist, werden die Schläuche abgenommen und der Kühler und das Einleitungsrohr mit Schlauchkappen verschlossen. Nach 12stündigem Stehen hat sich das Reagens vollständig geklärt und ist bereit zur Überführung in den Apparat.

Abb. 1.

Um zu vermeiden, daß ein zu schwaches Reagens in den Apparat gefüllt wird, prüft man vorher das Reagens auf seine Stärke, indem man 5 ccm davon in überschüssiger 0,1 n-Salzsäure löst und mit 0,1 n-Natronlauge zurücktitriert. Es soll 0,4—0,5 molar sein, weil bei der Überführung in den Apparat die Stärke etwas abnimmt. Das Reagens im Vorratsgefäß soll nicht wesentlich schwä-

cher sein als 0,3 normal, da sonst die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei manchen Verbindungen durch die Verdünnung schon unangenehm bemerkbar wird.

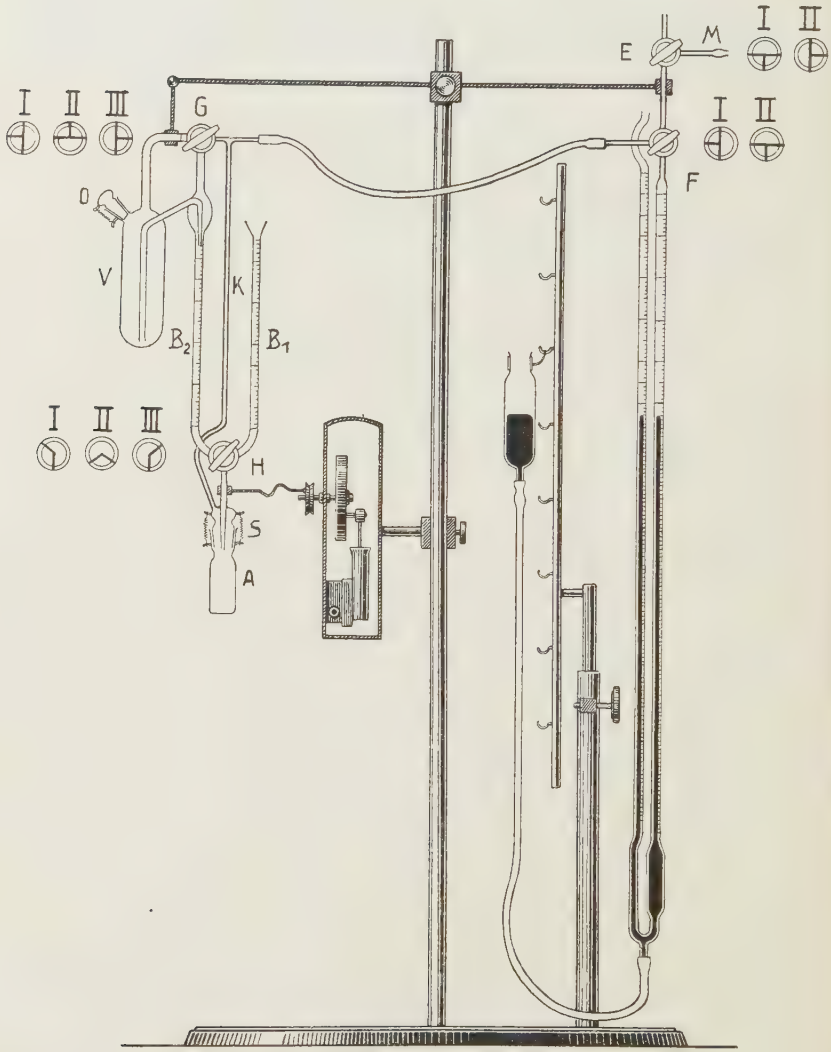


Abb. 2.

Der Apparat (Abb. 2).

A ist das Reaktionskölbchen, das mit dem Apparate durch einen Schliff verbunden ist, der durch Stahlfedern gesichert werden kann. Um bei Serienbestimmungen rasch arbeiten zu können, werden zu jedem Apparate zwei solcher Schliffkölbchen geliefert. In den Schliff S führt einerseits das Kapillarrohr K, andererseits ist ein Rohr des Hahnes H so eingeschmolzen, daß es in der Mitte der Schlifföffnung 5 mm unter seinem Rande endet. Das Kapillarrohr K führt zur Gasbürette. Der Dreiweghahn H ist von besonderer Konstruktion. Er gestattet abwechselnd die Verbindung der Büretten B_1 und B_2 mit dem Kölbchen. Beide Büretten sind in 0.02 ccm geteilt. B_1 faßt 1 ccm, B_2 doppelt soviel. B_1 endet frei und ist dort trichterförmig erweitert. B_2 und V bilden zusammen eine Bürette mit Vorratsgefäß und selbsttätiger Nullpunktseinstellung. V dient zur Aufnahme des Reagens. Der Dreiweghahn G schließt die automatische Bürette samt Vorratsgefäß vom übrigen Teil des Apparates ab.

Die Gasbürette faßt 7 ccm und ist ebenfalls in 0,02 ccm geteilt. Ihre Einstellung auf gleiches Niveau erfolgt sicher dadurch, daß auch der blinde Arm genau dieselbe Teilung aufweist, wie der mit dem zu messenden Gasvolumen. Gleiches Niveau herrscht, wenn in beiden Armen das Quecksilber an derselben Marke steht. Da beide Arme knapp nebeneinander verlaufen, ist diese Stellung mit einem Blick abzulesen. Der ganze Apparat und die Gasbürette sind an einem Stativ befestigt, welches auch einen Trieb aufweist, um die genaue Einstellung der Birne zu erleichtern. An dem Stativ ist auch die Schüttelvorrichtung befestigt.

Die Gasentbindung erfolgt innerhalb 5 Minuten, wenn für genügendes Schütteln gesorgt wird, was am besten mit einer Schüttelvorrichtung geschieht. Da die dicken und sperrigen Schläuche für die Wasserzu- und -abfuhr einer Turbine recht unhandlich sind, verwendet man dazu mit Vorteil eine Schüttelmaschine, die durch eine Wasserstrahlpumpe getrieben wird[10]. In der Abbildung 2 ist die Schüttelvorrichtung, am Stativ befestigt, abgebildet. Durch Anschalten des in der Abbildung nach vorne zeigenden Rohrstückchens an die Pumpe wird die Maschine in Betrieb gesetzt. Kurz dauerndes Ausschalten zum Ablesen der Büretten erfolgt — ohne den Schlauch abzunehmen — durch An-

[10] Die Apparatur samt Vakuummotor ist gesetzlich geschützt (Patent angemeldet) und bei PAUL HAACK, Wien, IX., Garelligasse 4, zu beziehen.

halten des Schwungrades. Die Maschine bleibt dann am toten Punkt stehen und wird zum Schütteln einfach wieder angeworfen.

Bei M tritt der getrocknete Stickstoff ein. Vom Reduzierventil gelangt er zuerst durch eine Ventilflasche, die 6 cm hoch mit Quecksilber gefüllt ist, um später den Überdruck zur Füllung der Bürette erzielen zu können. Von der Sicherheitsflasche, die von einem gewissen Druck an den Stickstoff nach außen läßt, geht der Gasstrom durch die Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und durch das U-Rohr, das je zur Hälfte mit Kalziumchlorid und mit Anhydrone (Magnesium-perchlorat) gefüllt ist. Das U-Rohr ist mit der Gasbürette verbunden.

Die Beschickung des Apparates mit dem Reagens.

Nach gründlicher Reinigung mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aceton (auch sämtliche Schliffe und Hähne müssen vom Schmiermittel befreit sein) werden dem trockenen Apparat die Hähne eingesetzt. Die mit E, F, G bezeichneten werden mit einem Gemische von gleichen Teilen Vaselin und Lanolin geschmiert. Sie müssen glasklar eingesetzt sein. Besondere Sorgfalt ist auf den Hahn H zu verwenden. Er wird mit „Autodag" (Zylinderöl mit 15% kolloidalem Graphit) eingesetzt, indem er nur mit so viel Schmiermittel versehen wird, daß er bei kräftigem Einreiben gerade glasklar sitzt, ohne daß wesentliche Mengen Öl in die Bohrung gelangen. Nach einer Reihe von Bestimmungen wird der Hahn im Schliffe etwas schwerer drehbar, ohne daß ein Einwachsen zu befürchten ist.

Der Apparat und die Gasbürette werden mit Klammern am Stativ befestigt und miteinander durch einen einwandfreien Druckschlauch verbunden. Die Gasbürette steht in Verbindung mit dem Trockenapparat und mit der Ventilflasche. Die Hähne E, F, G, H werden in Stellung I gebracht und das Kölbchen angeschlossen. Dazu wird nur der obere Rand des Schliffes, etwa 5 mm breit, mit wenig Vaselin-Lanolin eingefettet. Nun leitet man während 10 Minuten Stickstoff durch den Apparat (etwa 50 ccm pro Minute). Mit Hilfe eines Trichters, in dessen gebogenen Hals man etwas Glaswolle gebracht hat, wird das Reagens bei O in das Vorratsgefäß unter ständigem Durchleiten von Stickstoff so einge-

gossen, daß der Trichter dauernd gefüllt bleibt. Es bildet sich nämlich an der Oberfläche des Reagens durch die Feuchtigkeit und den Sauerstoff der Luft eine weiße Schichte, die aber beim endgültigen Abfließen durch die Glaswolle zurückgehalten wird. Man entfernt den Trichter und verschließt das Gefäß mit dem Glasstöpsel. Dieser ist auch nur am Griffende mit wenig Vaselin-Lanolin eingefettet, so daß das Reagens auch beim Schütteln des Apparates mit dem Schmiermittel nicht in Berührung kommt. Das Gefäß kann bis 1 cm unter die Eingußöffnung gefüllt werden, wozu 50 ccm Reagens notwendig sind. Der Hahn H wird entgegen dem Uhrzeiger in Stellung III gedreht. Nach dem Füllen ist das Reagens immer etwas trüb. Es klärt sich nach mehreren Stunden, worauf der Apparat zur Gehaltsbestimmung des Reagens bereit ist.

Gehaltsbestimmung des Reagens und Feststellung des Blindwertes.

Die Hahnstellungen sind die gleichen wie vorher (E, F, G auf I; H auf III). In das bei 100° im Trockenblock getrocknete, noch warme Kölbchen bringt man mit einer ebenfalls bei 100° getrockneten Pipette 0.5 ccm Anethol (oder ein anderes Lösungsmittel). Dann wird es an den Apparat angeschlossen. Nur der obere Rand des Kölbchens soll mit Vaselin-Lanolin eingefettet sein, der untere Teil des Schliffes bleibt frei davon, damit auch beim Schütteln das Reagens nicht mit dem Schmiermittel in Berührung kommen kann. Das Kölbchen taucht in Wasser von Zimmertemperatur. Nachdem 8 Minuten lang Stickstoff durch den Apparat geleitet worden ist, wird die Bürette mit Reagens gefüllt, indem bei hoch stehender Birne die Hähne H und G in Stellung II gebracht werden. Man wartet so lange, bis in V der maximale Druck erreicht ist, was an der Ventilflasche am Entweichen von Stickstoff erkannt wird. Zuerst wird G und dann H in Stellung III gebracht (entgegen dem Uhrzeiger). Der Überdruck treibt nun Reagens vom Vorratsgefäß in die Bürette. Sobald die Bürette etwas über die Nullmarke gefüllt ist, wird der Hahn G auf I gestellt, wodurch das Reagens bis zur Nullmarke zurückfließt.

Bei hoch gefülltem Vorratsgefäß reicht der Druck zur Füllung der Bürette nicht aus. Man schließt dann F und H (beide durch Stellung II) und füllt die Reagensbürette durch Senken der Birne.

Sobald das Reagens über die Nullmarke gelangt, wird die Birne wieder hoch gestellt, wodurch das Reagens bis zur Nullmarke in das Vorratsgefäß zurückgetrieben wird. Man sperrt nun das Vorratsgefäß samt Bürette vom übrigen Teil des Apparates ab, indem man G in Stellung I bringt. F wird auf I, H auf III gebracht, damit wieder Stickstoff zum Zwecke eines schnelleren Temperaturausgleiches durchströmt.

Nachdem im ganzen 10 Minuten lang Stickstoff durchgeleitet wurde, wird das Quecksilber auf die Nullmarke und F und H in Stellung II gebracht.

Die Birne wird etwa 10 cm gesenkt und H in Stellung I (mit dem Uhrzeiger) gedreht, bis ungefähr 0,5 ccm Reagens aus der Bürette in das Kölbchen abgeflossen ist, worauf der Hahn sofort zurückgedreht wird. Nun wird 5 Minuten lang geschüttelt* und dann Reagens- und Gasbürette abgelesen. Die Differenz aus beiden Ablesungen ergibt den Blindwert.

Nun wird das Kölbchen in siedendes Wasser getaucht und wiederum 5 Minuten geschüttelt. Darnach wird 10 Minuten in Wasser von Zimmertemperatur gekühlt und die Gasbürette wieder abgelesen. Man achte beim Erwärmen des Kölbchens darauf, daß zur leichteren Gasentbindung die Birne so weit gesenkt ist, daß ein Unterdruck von einigen cm herrscht. Der Blindwert in der Hitze ist meist nicht verschieden von dem bei Zimmertemperatur gemessenen; nur beim Pyridin erhält man bei erhöhter Temperatur meist wesentlich höhere Blindwerte. Da man bei unbekannten Substanzen niemals versäumen soll, auch bei erhöhter Temperatur die Bestimmung durchzuführen, ist diese Kontrolle des Blindwertes unbedingt notwendig. Er soll für die angewandte Menge Lösungsmittel nicht wesentlich höher als 0,2 ccm sein.

Bei dieser Gelegenheit können Schliffe und Schlauchverbindungen geprüft werden, ob sie dicht sind, indem man einen Unterdruck von 10 cm herstellt und in dieser Stellung den Quecksilberstand der Bürette abliest. Nach 5 Minuten darf nicht die geringste Veränderung bemerkbar sein.

Zur Feststellung der Stärke des Reagens wird jetzt die Bürette B_1 mit Anilin gefüllt und sein Stand vermerkt. Durch Drehen von H nach Stellung III bei gesenkter Birne läßt man 0,6—0,9 ccm

* Das Schütteln erfolgt rasch, aber nur mit einem Ausschlage von höchstens 1 cm.

Anilin in das Kölbchen, worauf wieder 5 Minuten geschüttelt wird. Von dem jetzt an der Gasbürette abgelesenen Volumen wird die Menge Reagens und Anilin abgezogen, um die vom Reagens entwickelte Menge Methan zu erhalten. Die Stärke des Reagens wird angegeben in ccm Methan (0 Grad, 760 mm), die 1 ccm davon zu entwickeln vermag, oder durch die Molarität der Lösung. Da das Reagens dauernd unter trockenem Stickstoff bleibt, ist es lange Zeit haltbar. Nach mehreren Wochen soll die Stärke kontrolliert werden, weil in dieser Zeit eine geringe Abnahme des Gehaltes stattfinden kann.

Es sei bemerkt, daß beim Bedienen der Hähne der Apparat nur an den Hähnen selbst angegriffen werden darf, um eine Erwärmung der gasführenden Teile zu vermeiden.

Der Apparat wird sogleich für die Bestimmung in folgender Weise vorbereitet: Das Kölbchen wird abgenommen und mit Alkohol und verdünnter Salzsäure ausgespült. Auf einem Wattebausch, der um ein Holzstäbchen gedreht ist, bringt man etwas Aceton und reinigt damit den Schliff vom Schmiermittel. Schließlich wird das Kölbchen noch mit Aceton ausgespült und bei 100° getrocknet.

Der Schliff am Apparat wird ebenso mit Aceton und Watte außen gereinigt. Sollte durch zu heftiges Schütteln der Schliff auch innen mit Reagens verunreinigt sein, so muß dieser auch innen mit acetonfeuchter Watte an einem Hölzchen gereinigt werden. Hahn H wird in Stellung III gebracht und durch die Bürette B_1 zuerst Alkohol, dann Aceton gegossen. Nur selten setzt sich im Rohr L Magnesium-oxyjodid ab, das dann mit verdünnter Salzsäure herausgelöst wird. Meistens genügt aber die Verwendung von Alkohol und Aceton.

Während das Kölbchen trocknet, streicht durch den Apparat ein langsamer Stickstoffstrom (E und F in Stellung I) und gleichzeitig wird von L aus durch die Bürette B_1 zum Trocknen Luft durchgesaugt. Nach 5 Minuten sind sämtliche Geräte zur Bestimmung bereit.

Um diese bei der Hand zu haben, verwende ich zum Trocknen einen Aluminiumblock (Abb. 3). Wenn der von A. BENEDETTI-PICHLER [11] angegebene Block vorhanden ist, kann er leicht dafür adaptiert werden. Der Block enthält außer der großen Bohrung für das Kölbchen zwei kleine zum Trocknen der Pipette

[11] Mikrochemie, PREGL-Festschrift, S. 7 (1929).

und zur Aufnahme des Thermometers. Oben hat der Block eine runde Ausnahmung, in die das Kölbchen gestellt werden kann, wenn es notwendig ist, die Substanz in der Wärme zu lösen. In der Mitte ist der Block aufzuklappen. Er wird auf 125° angeheizt.

Zum Trocknen wird das mit Aceton ausgewaschene Kölbchen einfach in den Block gelegt. Die Meßpipette zum Abmessen des Lösungsmittels steckt man durch die kleine Bohrung, so daß die Spitze am anderen Ende gerade heraussieht, und saugt Luft durch. Dabei ist die Spitze durch ein Stückchen Filtrierpapier gegen das Ansaugen von Staub geschützt.

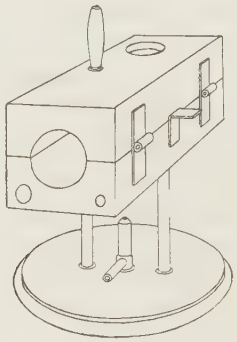


Abb. 3.

Die Durchführung der Bestimmung.

In einem Wägeröhrchen wird etwas Substanz eingewogen (so viel, daß etwa 1 ccm Methan zu erwarten ist). Dann holt man das Kölbchen aus dem Trockenblock und bringt die Substanz hinein. Man gibt sogleich mit der noch warmen Meßpipette 0.5 ccm Anethol zu und schließt es in vorgeschriebener Weise an den Apparat an, worauf Stickstoff durchgeleitet wird (Hähne E, F, G in Stellung I, H in Stellung III). Das Kölbchen taucht dabei in Wasser von Zimmertemperatur. Die Schüttelmaschine ist eingeschaltet, um den Temperaturausgleich zu beschleunigen. Erst jetzt wägt man das Wägeröhrchen zurück, weil man in dieser Reihenfolge das noch warme Kölbchen anschließen kann.

Sollte sich die Substanz nach kurzem Schütteln nicht lösen, so muß sie durch Erwärmen auf etwa 100° in Lösung gebracht werden, was durch Aufstellen des Kölbchens auf den heißen Metall-

block geschieht. Man achte darauf, ob die Substanz beim Abkühlen nicht wieder ausfällt.

Der Temperaturausgleich ist erfahrungsgemäß nach 10 Minuten erfolgt, auch wenn das Kölbchen in warmem Zustande angeschlossen wird. Auf einen Wassermantel für die Bürette wurde verzichtet, weil es nicht möglich ist, alle anderen gasführenden Teile der Apparatur ebenso zu schützen.

Nach 10 Minuten füllt man die Reagensbürette mit Reagens, stellt die Gasbürette auf die Nullmarke ein, bringt F, dann H auf II und läßt dann etwa 0.5 ccm Reagens zufließen. Jedenfalls muß ein Überschuß davon zugegeben werden. Nun wird bei gesenkter Birne 5 Minuten geschüttelt und dann Reagens und Gasbürette abgelesen. Von dem abgelesenen Stande muß der Blindwert und die Menge des zugegebenen Reagens abgezogen werden, um die von der Substanz gebildete Menge Methan zu erhalten.

Anschließend wird das Kölbchen in siedendes Wasser gestellt, weil viele Substanzen erst bei dieser Temperatur die theoretisch verlangte Menge Methan liefern. Man achte dabei, daß auch die Gasentwicklung in der Wärme dauernd bei 5 cm Unterdruck stattfinden soll. Nach 10 Minuten langem Schütteln kühlt man ebenso lange mit Wasser von Zimmertemperatur und liest dann die Gasbürette wieder ab, wodurch man die in der Wärme gebildete Methanmenge wie vorher erhält.

Die Bürette B_1 wird nun mit Anilin gefüllt und ungefähr 0,7 ccm Anilin in das Kölbchen gelassen, worauf wieder 5 Minuten bei gesenkter Birne geschüttelt wird. Das Volumen des zugegebenen Anilins muß von der abgelesenen Volumvermehrung abgezogen und der Blindwert dazu addiert werden, um die dem unverbrauchten Reagens entsprechende Menge Methan zu erfahren.

Die vollständige Analyse der Substanz dauert samt der Wägung etwa eine Stunde. Über die Reinigung des Apparates für die nächste Bestimmung siehe oben.

Die Berechnung.

Die Berechnung der Analysen von Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht wird am besten so durchgeführt, daß man sämtliche Werte in Molzahlen umrechnet. In dem folgenden Beispiel

sind die untereinander stehenden Zahlen einander entsprechend. Benzoesäure, 0.5 ccm Amyläther vom Blindwerte 0,15 ccm. Das Reagens ist 0,230 molar, b = 732, t = 17°.

5.273 mg Subst.	0,435 ccm Reagens	1,67 ccm abgelesen	0,72 ccm	3,62 ccm abgelesen
0,0432 mol	1,000 ccm 0·1 n-R.	−0,44 Reagens	Anilin	−0,72 Anilin
		−0,15 Blindwert		−1,67 abgelesen
		1,08 ccm CH_4		1,23
		0,98 ccm CH_4 red.		+0,15 Blindwert
		0,0437 mol		1,38 ccm CH_4
				1,25 ccm CH_4 red.
				0,0558 mol unverbraucht
				0,1000 mol verwendet
				0,0442 mol verbraucht

5,273 mg = 0,0432 mol Benzolsäure geben 0,0437 mol CH_4 u. verbrauchen 0,0442 mol Reagens
1 Mol Benzolsäure gibt 1,01 Mol CH_4 u. verbraucht 1,02 Mol Reagens

Handelt es sich um Substanzen, deren Molekulargewicht nicht bekannt ist, so wird die entwickelte Methanmenge in % Wasserstoff und die Menge des verbrauchten n/10 Reagens angegeben: Als Beispiel diene eine Analyse von m-Nitranilin (berechnet 1,45% akt. Wasserstoff; dafür berechnet 0,85 ccm n/10 Methylmagnesiumjodid). Wegen der Anwesenheit der Nitrogruppe wird fast doppelt so viel Reagens verbraucht als dem entwickelten Methan entspricht. 0,5 ccm Anethol vom Blindwerte 0,15; Reagens 0,101 molar; b = 730; t = 22°.

5,849 mg Sbst.	1,63 ccm Reag.	3,15 ccm bei 19°	4,00 ccm bei 88°	0,72 ccm Anilin	5,02 ccm abgelesen
	1,65 ccm 0·1 n-R.	−1,63 Reagens	1,63		−4,00 abgelesen
		−0,15 Blindwert	0,15		−0,72 Anilin
		1,37 ccm CH_4	2,22 ccm CH_4		0,30
		1,22 ccm CH_4 red.	1,98 ccm CH_4 red.		+0,15
		0,0545 mg H	0,0884 mg H		0,45 ccm CH_4
					0,41 ccm CH_4 red.
					0,18 ccm 0·1 n-R. unverbr.
					1,65 ccm 0·1 n-R. verw.
					1,47 ccm 0·1 n-R. verbr.

5,849 mg Subst. geben bei 19° 0,0545 mg H; bei 88° 0,0884 mg H u. verbr. 1,47 ccm n-10-Reag.

Das Errechnen der einzelnen Werte ist sehr zeitraubend, wenn man nicht die entsprechenden Rechenhilfen verwendet. Da die Ablesungen mit einer (genügend großen) Genauigkeit von etwa 1% vorgenommen werden, muß eine Fehlerbreite von mehreren Prozenten erlaubt sein. Dem entsprechend sind der 25 cm lange Rechenstab oder vierstellige Logarithmentafeln vollkommen ausreichend. Um das reduzierte Gasvolumen zu erhalten, addiert man zum Logarithmus des gefundenen Wertes den entsprechenden, aus Küsters N-Tafeln und 9030 $\left(= \log \frac{22{,}4}{28}\right)$. Wünscht man auf

mg Wasserstoff zu reduzieren, so hat man dem entsprechend 5555 $\left(= \log \frac{1}{28}\right)$ zu addieren.

Schneller ist das Rechnen mit dem Rechenstab. Da die gewöhnlich zur Hand stehenden KÜSTER-Tafeln nur die Logarithmen zur Gasreduktion angeben, seien unten die Faktoren dazu angegeben. Der Barometerstand ist dort von 10 zu 10 mm angeführt. Dazwischenliegende Werte können genügend sicher geradlinig interpoliert werden. Das gefundene Volumen wird mit dem entsprechenden Faktor der Tabelle multipliziert, um das Volumen bei 0 Grad und 760 mm zu finden. Die Umrechnung in mg Wasserstoff erfolgt durch eine weitere Division durch 22,4.

Faktoren zur Gasreduktion $v_0 = v \cdot F$												
t =	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
p												
680	0,851	0,849	0,846	0,843	0,840	0,837	0,834	0,831	0,829	0,826	0,823	0,820
690	0,864	0,861	0,858	0,855	0,852	0,850	0,847	0,844	0,841	0,838	0,835	0,832
700	0,876	0,874	0,870	0,868	0,865	0,862	0,858	0,856	0,853	0,850	0,847	0,844
710	0,889	0,886	0,882	0,880	0,878	0,874	0,871	0,868	0,865	0,862	0,859	0,856
720	0,902	0,898	0,895	0,892	0,890	0,887	0,883	0,881	0,878	0,875	0,872	0,868
730	0,914	0,911	0,907	0,905	0,902	0,899	0,895	0,893	0,890	0,887	0,884	0,880
740	0,926	0,923	0,920	0,917	0,914	0,911	0,908	0,905	0,902	0,899	0,896	0,892
750	0,939	0,936	0,932	0,929	0,927	0,924	0,920	0,917	0,914	0,911	0,908	0,904
760	0,952	0,948	0,945	0,942	0,939	0,936	0,932	0,929	0,926	0,923	0,920	0,916
770	0,964	0,961	0,957	0,954	0,951	0,948	0,945	0,942	0,939	0,936	0,932	0,928
780	0,977	0,974	0,970	0,967	0,964	0,961	0,957	0,954	0,951	0,948	0,944	0,941

Tensionen des Pyridins.									
t	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°
p	7,7	9,0	10,2	11,8	13,4	14,9	16,7	18 6	20,8

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.[1]

In diesem Abschnitt erscheinen in zwangloser Folge Mitteilungen über Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens aus wissenschaftlichen und Industrielaboratorien.

XVIII. Microanalytical Notes[2].

II. An Improved Form of Apparatus for the Microelectrolysis of Large Volumes of Solution.

By

Beverly L. Clarke and H. W. Hermance.

Bell Telephone Laboratories. Inc., 463 West Street, New York, N. Y.

(Eingelangt am 30. Januar 1936.)

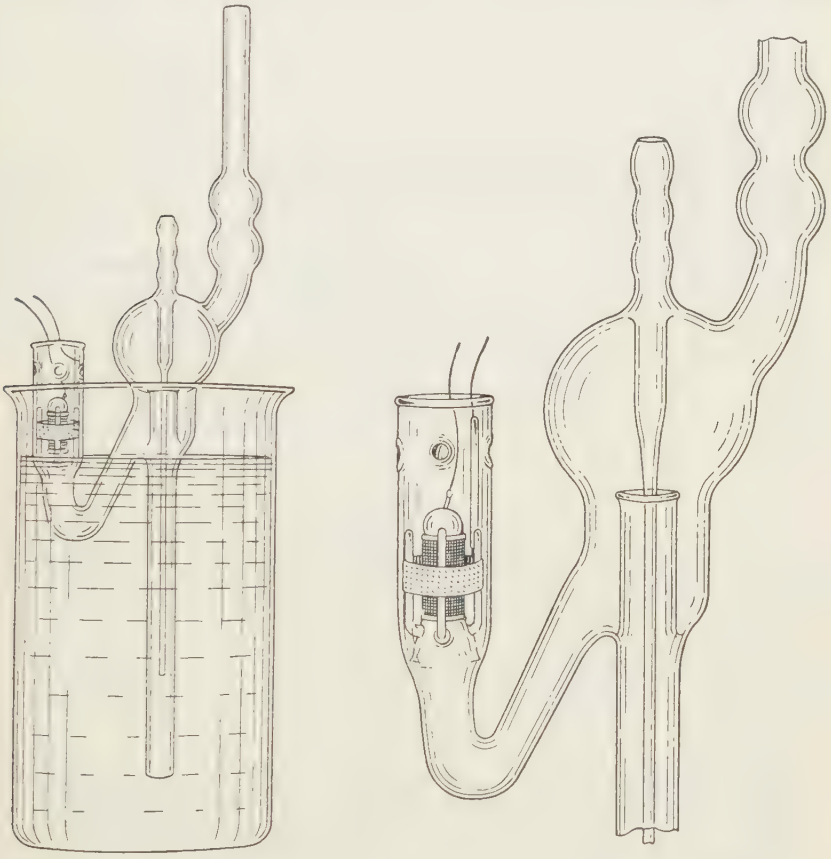
The authors have described an arrangement which facilitates the electrolytic recovery of small amounts of certain metals from large volumes of solution[2]. Recently several improvements were made on the original form of the apparatus. In that arrangement, the volume of the electrolyte was limited by the capacity of the attached reservoir. The method of supporting the electrodes required rather tedious adjustment and special washing technique. The outer electrode was not readily removable and the direction of flow of the liquid between the electrodes did not permit the most efficient utilization of the stirring process. Bubbles were frequently carried over from the pump tube into the electrode space where they tended to build up an air column around the electrodes, interfering with proper circulation and deposition.

The new apparatus, shown in the sketch, consists of a combination of air-lift and microelectrolysis chamber constructed in a single assembly. This may be used in beakers, tanks, or vessels of almost any description regardless of size, provided there is sufficient depth of liquid to accommodate the pump tube. The

[1] I—VII vgl. Mikrochemie **18**, 92 (1935); VIII—XIV vgl. **18**, 289 (1935); XV—XVI vgl. **19**, 162 (1936); XVII vgl. **19**, 304 (1936).

[2] Clarke and Hermance, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 877 (1932).

liquid, continuously raised to a height several centimeters above the level of that in the main container, flows from a small reservoir into the cell containing the electrode assembly. In this chamber, a platinum gauze electrode cylinder rests directly above the inlet tube and is held in position by four glass prongs, spaced at equal intervals around it. A solid glass ball is placed in the upper open end of this electrode to divert the inflowing liquid



through its meshes. The outer electrode, also cylindrical, is held concentrically about the inner one by the four prongs over which it is slipped into position. The liquid flows out through small holes in the cell wall near the top.

By having the electrolysis chamber independent of the air pump and containing vessel, the electrode assembly is readily accessible for adjustment, observation or removal of either electrode. Washing is effectively carried out by simply stopping the pump and flushing out the chamber with a stream of water, introduced below the electrode level from a suitable nozzle. The method of circulation brings every portion of the electrolyte into frequent and intimate contact with the electrodes and a substantial reduction in the time required for an electrolysis has been noted. By extending the air lift tube up into the reservoir bulb as shown, the trouble due to air bubbles being carried into the liquid stream is eliminated.

A few results obtained on the electrolysis of dilute solutions with the above apparatus are given below:

Metal	Mg. Added	Mg. Recovered	Mg. Error	Nature of Electrolyte	Volume of Electrolyte cc.	Time Hrs.	E.M.F. Volts	Dilution
Cu	0,984	0,989	+ 0,005	0 1 M Na_2SO_4 0.1 M H_2SO_4	2000	5	4	1 part in 2,000.000
Cu	0,098	0,105	+ 0,007	0,1 M Na_2SO_4 0 1 M H_2SO_4	2000	2	4	1 part in 20,000.000
Cu	0,02	Detected qualitatively		0,1 M Na_2SO_4 0.1 M H_2SO_4	2000	1	4	1 part in 100,000.000
Zn	0,852	0,868[3]	+ 0 016	0,1 M Na_2SO_4	2000	5	4	1 part in 2.000.000
Pb	0,906	0,914[4]	+ 0,008	1% NaOH	2000	4	4	1 part in 2,000.000

[3] Zinc deposit dissolved from electrode and replated from small volume.

[4] Lead deposit dissolved from electrode, precipitated and weighed as lead chromate.

Sammelreferat.

Mikro-Bestimmungen des Kaliums.*

Von

Ch. Cimerman und C. J. Rzymowska.

Laboratorium für mikrochemische Analyse an der Universität Genf.

(Eingelangt am 2. Dezember 1935.)

Von A. Benedetti-Pichler [1] und von K. Heller, F. Haurowitz und Zd. Stary [2] sind in dieser Zeitschrift Sammelreferate über die Bestimmung des Kaliums veröffentlicht worden, die über das einschlägige Material bis zum Jahre 1929 berichten; die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf die bis zum März 1935 veröffentlichten Arbeiten. Wir haben dieselben nach den zur Bestimmung benutzten Methoden eingeteilt, und zwar:

1. Bestimmung mit Natriumkobaltihexanitrit.
2. Bestimmung mit Platinchlorwasserstoffsäure.
3. Bestimmung mit Perchlorsäure.
4. Bestimmung mit Perrheniumsäure.
5. Bestimmung mit Zirkonsulfat.
6. Bestimmung mit Weinsäure.
7. Feststellung und Bestimmung mit organischen Reagenzien.
8. Feststellung und Bestimmung mit physikalisch-chemischen Methoden.

Die wenigen Arbeiten über die qualitative Untersuchung des Kaliums werden jeweils am Anfang der betreffenden Gruppen erwähnt.

Die angeführten Veröffentlichungen werden soweit als möglich in folgender Ordnung gebracht: a) Arbeiten über die allgemeinen Fragen (Formel des Niederschlags, Methode usw.); b) Art der

* Aus dem französ. Manuskript übersetzt von J. Cremer.

[1] Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924. Mikrochemie 4, 29 und 110 (1926). A. Benedetti-Pichler in: G. Klein und R. Strebinger, Fortschritte der Mikrochemie. 1928. F. Deuticke, Leipzig und Wien.

[2] Die Alkalimetalle. Mikrochemie 8 (Neue Folge Bd. II), 182 (1930).

Bestimmung (gravimetrisch, volumetrisch, kolorimetrisch, nephelometrisch usw.). Die bibliographischen Quellen sind mit einer Anzeige des „Chemischen Zentralblattes", der „American Chemical Abstracts" oder von „Chimie et Industrie" versehen.

1. Bestimmung mit Natriumkobaltihexanitrit.

Trotz aller Bedenken, die man gegen sie erheben kann, ist diese Methode wohl für chemische und biologische Untersuchungen geeignet und eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit ihrer Verbesserung. F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies[3] berichten, daß die Formel des Niederschlags, den man nach den Methoden von M. v. Wrangel und H. Beutelspacher[4] von R. A. Herzner[5] und von J. Fischer[6] erhält, nicht eindeutig ist. Sie bevorzugen das Verfahren von G. Jander und H. Faber[7], nach welchen man einen Niederschlag von der Formel $K_3Na_3[Co(NO_2)_6]_2$ erhält. S. D. Sunawala und K. R. Krismaswami[8] beschreiben noch eingehender die Formel des Niederschlags und die günstigsten Bedingungen, um diesen von einer ganz bestimmten Zusammensetzung zu erhalten. C. S. Piper[9] berichtet über die genauen Vorschriften einer volumetrischen Bestimmung des Kaliums mit Natriumkobaltihexanitrit. Dabei vertritt er den Standpunkt, daß es praktisch unmöglich sei, einen Niederschlag mit eindeutig bestimmter Formel zu erhalten. G. W. Prichodko[10] findet, daß man mit der Methode von Kramer die Bestimmung des Kaliums selbst bei Anwesenheit von großen Mengen Natrium im durchaus zufriedenstellender Weise durchführen kann. Nach ihm hat der Niederschlag die Formel $K_3[Co(NO_2)_6]$.

[3] Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. A. **32**, 171 (1933). A. Chem. Abstr. **28**, 1298 (1934).

[4] Ztschr. analyt. Chem. **90**, 401 (1932). A. Chem. Abstr. **27**, 3278 (1933).

[5] Biochem. Ztschr. **237**, 129 (1931). Ztschr. analyt. Chem. **90**, 75 (1932). A. Chem. Abstr. **26**, 4664 (1932).

[6] Biochem. Ztschr. **238**, 148 (1931). Chem. Zentralbl. **1931**, II, 3020.

[7] Ztschr. anorg. Chem. **173**, 225 (1928). C. **1928**, II, 921.

[8] J. Indian Inst. Sci. Ser. A **17**, 105 (1934). C. **1935**, I, 1276.

[9] J. Soc. Chem. Ind. **53**, 392 (1934). A. Chem. Abstr. **29**, 1031 (1935). C. **1935**, I, 3016.

[10] Chimitscheski Schurnal III ser. B. Schurnal prikl. Chimii **5**, 99 (1932) (russisch). C. **1933**, I, 464.

F. H. L. Taylor [11] empfiehlt zur gravimetrischen Bestimmung des Kaliums im Blutserum die verbesserte Methode von Briggs-Doisy-Bell. Zum Auswaschen des Niederschlags bedient er sich eines 30%igen Alkohols und zum Filtrieren benutzt er einen besonderen Apparat. L. Jendrassik und P. Petras [12] wägen bei der Bestimmung des Kaliums im Urin und anderen biologischen Flüssigkeiten die erhaltenen Nitrite mit einer Federtorsionswaage.

E. Remy [13] untersucht die direkten und indirekten Mikrobestimmungen des Kaliums mit Natriumkobaltihexanitrit. Zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Kaliums als $K_2Na[Co(NO_2)_6] . 6\,H_2O$ sammelt man den erhaltenen Niederschlag auf einem Mikrofilter aus Jenaerglas.

Das Cl'-Ion wird durch Auswaschen mit einem Gemisch von 50 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol, dem man noch 2 ccm Essigsäure zufügt, entfernt. Dann wäscht man mit Alkohol und schließlich mit Äther und zuletzt trocknet man den Niederschlag bei 100° bis zur Gewichtskonstanz. Der Fehler beträgt weniger als 1%. Dieselbe Methode wird von A. Wassiliew und N. Matwejew [14] zur gravimetrischen Bestimmung benutzt, wobei sie einen Niederschlag von der Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ erhalten. Sie weisen darauf hin, daß die angegebenen Vorschriften genau zu beachten sind, und daß man das Reagens erst kurz vor Gebrauch zubereiten soll. Der Niederschlag wird mit der Restflüssigkeit bis zum Siedebeginn erhitzt und am nächsten Morgen filtriert. Der Fehler beträgt 1% des Kaliums. Auch P. J. van Rysselberge [15] empfiehlt die gravimetrische Methode und betont ebenfalls die Notwendigkeit, sich genau an die Vorschriften zu halten.

Einige Autoren bevorzugen die mikrovolumetrische Bestimmung. So verwendet sie A. Leulier [16] für organische Substanzen. Der erhaltene Niederschlag wird zentrifugiert, dann in einer sauren Kaliumpermanganatlösung aufgelöst und der Permanganatüberschuß jodometrisch titriert. Diese Methode ist für Mengen

[11] J. Biol. Chemistry **87**, 27 (1930). C. **1930**, II, 1894.

[12] Biochem. Ztschr. **226**, 381 (1930). C. **1930**, II, 3320.

[13] Arch. d. Pharmacie u. Ber. Dtsch. pharm. Ges. **269**, 678 (1931). C. **1932**, I, 1930.

[14] Journ. Angew. Ch. (russisch) **3**, 443 (1930). C. **1930**, II, 1407.

[15] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **3**, 3 (1931). C. **1932**, I, 1401.

[16] Bull. Soc. Chim. Biol. **15**, 158 (1933). C. **1933**, II, 1901.

Kalium von 0,5—0,1 mg verwendbar. L. Jendrassik und J. Szel[17] bedienen sich des Reagens von Koninck, dessen Bestandteile, Natriumnitrit, Kobaltsalz und Essigsäure einzeln in die Lösung gebracht werden. Der Niederschlag wird durch einen Asbestfilter filtriert, in konz. Schwefelsäure aufgelöst und mit Kaliumpermanganat oxydiert. Den Überschuß titriert man jodometrisch.

Volumetrische Bestimmungen sehr kleiner Mengen von Kalium, unter Verwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel für Nitrit, werden von mehreren Autoren vorgeschlagen: W. Selke[18] bedient sich zum Sammeln des Niederschlages des Mikrofilters statt des Zentrifugierens, das weniger genau sein soll. P. L. Hibbard und R. R. Stout[19], R. S. Hubbard[20] stellen den Niederschlag in Eis, waschen ihn mit einem Gemisch von Aceton und Wasser und dann mit reinem Aceton. Schließlich empfehlen J. E. Schueler und R. P. Thomas[21] in ihrer Mikromethode die Fällung bei einer Temperatur, die 5—6° nicht übersteigen soll.

L. Cuny[22] begründet eine mikrovolumetrische Methode zur indirekten Bestimmung. Dabei löst man den Niederschlag der Nitrite in konz. Salzsäure und vertreibt den Säureüberschuß durch Erhitzen. Die Chloride der drei Metalle Natrium, Kalium und Kobalt werden dann nach der Methode von Carpentier und Volhardt bestimmt. Den zwei Kaliumatomen der Formel $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ entsprechen fünf Chloratome.

Austerweil und Lemay[23] fällen das Kobalt der Verbindung (die vorher in Salzsäure aufgelöst und mit kaustischer Soda neutralisiert wird) mit 0,1 n-Natriumkarbonatlösung, deren Überschuß titriert wird.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit der Reaktion und zur vollständigen Fällung empfiehlt P. S. Ssergiejenko[24, 25] die Herstellung eines Komplexes, der noch Blei enthalten soll. Der wie-

[17] Biochem. Ztschr. **267**, 124 (1933). C. **1934**, I, 3889.
[18] Landwirtsch. Versuchst. **114**, 321 (1933). C. **1933**, I, 2301.
[19] J. Ass. Off. agric. Chemistr. **16**, 147 (1933). C. **1933**, II, 95.
[20] J. Biol. Chemistry **100**, 557 (1933). C. **1933**, II, 1724.
[21] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 163 (1933). C. **1933**, II, 579.
[22] J. Pharm. Chim. (8) **16**, 55 (1932). C. **1933**, I, 269.
[23] Bull. Soc. Chim. France (4) **49**, 1541 (1931). C. **1932**, I, 1271.
[24] Ukrainski Chem. Schurnal **5**, 113 (1930). C. **1930**, II, 1579.
[25] Ukrainski Chem. Schurnal **7**, 36 (1932). C. **1933**, I, 3983.

dergelöste Niederschlag wird mit einer Kaliumpermanganatlösung titriert oder aber man verfährt indirekt durch die Bestimmung des Kobalts. Mit derselben Absicht fügt J. Tananajew[26] noch Silbernitrat zum Reagens. Jedoch weist er darauf hin, daß man bei Zugabe von Blei- oder Silbersalzen keine komplexen Nitrite mit eindeutiger Formel erhält, sondern ein Gemisch von $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ und von $KAg_2[Co(NO_2)_6]$, Natrium und Kristallwasser. Zur Berechnung der Analyse muß man eine empirische Größe benutzen.

Die kolorimetrischen Methoden sind am zahlreichsten, da das Kobalt zur Bildung gefärbter Komplexe neigt. Diese Bestimmung ist umso wertvoller, als sie von der Formel des Niederschlags unabhängig ist. Da die kolorimetrischen Bestimmungen sich immer auf kleine Substanzmengen beziehen, kann man sie alle als Mikrobestimmungen bezeichnen. Infolge ihrer leichten und relativ schnellen Durchführung, werden sie häufig von Biologen und Klinikern angewandt.

F. Breh und O. H. Gaebler[27] bestimmen das Kalium im Blutserum, nachdem sie ihm das Albumin mit Wolframsäure entzogen haben. Das Kalium wird in seiner Lösung mit Natriumkobaltihexanitrit und Silbernitrat gefällt. Nach der Wiederauflösung des Niederschlags in Salpetersäure fügt man Ammoniumrhodanid hinzu und bestimmt es kolorimetrisch.

Auch in den folgenden kolorimetrischen Methoden, die alle zur Kaliumbestimmung im Blut, im Blutserum und in biologischen Flüssigkeiten verwendet werden, bedient man sich des Ammoniumrhodanids.

A. Durupt und A. Schlesinger[28] entfernen zuerst aus dem Blutserum das Albumin mit Trichloressigsäure und fällen dann das Kalium nach der Methode von Cramer-Tisdal. Mit Ammoniumrhodanid gibt nun das Kaliumkobaltihexanitrit, gelöst in einem Gemisch von Äther und Alkohol eine intensiv blaue Färbung. Diese Methode ist noch bei Anwesenheit von 0,02 mg Co empfindlich und kann für 0,2 ccm Serum verwendet werden.

---

[26] Wiss. Nachr. Zucker Ind. **11**, N 1/2 69 (1931). C. **1931**, II, 1885.

[27] J. Biol. Chemistry **87**, 81 (1930). C. **1930**, II, 1894.

[28] Bull. Soc. Chim. Biol. **13**, 700 (1931). A. Chem. Abstr. **26**, 1952 (1932).

R. Gerschmann und D. Marenzi [29] lösen die erhaltenen Nitrite gleichfalls in Salzsäure auf und behandeln dann mit Ammoniumrhodanid. Später ändern sie die Methode [30] dahin ab, daß sie weniger Salzsäure zur Wiederauflösung des Niederschlags verwenden.

R. A. Herzner [5] untersucht die verschiedenen Bestimmungsmethoden des Kaliums in biologischen Substanzen mit Kobaltnitrit. Er bevorzugt die kolorimetrischen Methoden.

Fr. Steffen [31] empfiehlt die Methode zur Bestimmung des Kaliums in organischen Flüssigkeiten und Stoffen. Der Nitrit-Niederschlag wird in Schwefelsäure und Aceton gelöst. Darin ruft das Ammoniumrhodanid eine intensiv blaue Färbung hervor, die sich mehrere Tage lang hält. Die von Ch. Zinzadze [32] vorgeschlagene kolorimetrische Bestimmung benutzt eine Lösung von Ammoniumrhodanid in Aceton, die mit Natriumkarbonat neutralisiert ist.

Man hat noch andere Verbindungen zur Herstellung von gefärbten Komplexsalzen mit dem Kobalt des Doppelnitrites vorgeschlagen. So benutzen H. R. D. Jacobs und W. S. Hoffmann [33] eine Lösung von 1%igem Cholin in Salzsäure mit 2%igem Natriumferrocyanid; hiebei entsteht eine smaragdgrüne Färbung. Al. E. Sobel und B. Kramer [34] empfehlen zur kolorimetrischen Bestimmung von kleinen Mengen Kalium das Cysteinhydrochlorid und bei Anwesenheit von Kaliumpyrophosphat das Wasserstoffperoxyd.

Beim Studium der Bestimmungsmethoden von kleinen Mengen Kalium (sehr verdünnte Bodenlösungen) stellten M. v. Wrangel [35] und M. v. Wrangel und H. Beutelspacher [4] eine kolorimetrische Methode auf, bei der sie sich einer sauren Indollösung bedienen. Der Durchschnittsfehler beträgt bei dieser Methode 1,83%.

---

[29] Ann. Pharmacia Bioquim. **2**, 192 (1931). C. **1932**, I, 2211.

[30] Ann. Pharmacia. Bioquim. **3**, 107 (1932). C. **1933**, I, 1660.

[31] Schweiz. med. Wochschr. **62**, 13 (1932). A. Chem. Abstr. **26**, 4368 (1932).

[32] Chim. et Ind. **27**, S.-N. 3a, 841 (1932). C. **1932**, I, 3089.

[33] J. Biol. Chem. **93**, 685 (1931). A. Chem. Abstr. **26**, 752 (1932). C. **1933**, I, 3991.

[34] J. Biol. Chem. **100**, 561 (1933). C. **1933**, II, 1902.

[35] Ztschr. analyt. Chem. **82**, 224 (1930). C. **1931**, I, 513.

F. Alten, H. Weiland und B. Kurmies [3] führen wegen der Veränderlichkeit der Formel von Kaliumkobaltihexanitrit vergleichende kolorimetrische Bestimmungen durch. Sie fällen das Kalium in einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid und benutzen das Reagens von Griess-Ilosvaj (Sulfanilsäure und Naphtylamin), zur Kolorimetrie des Nitrites [36].

Dasselbe Reagens verwendet M. Dreguss [37] zur Kaliumbestimmung im Blutserum (0,05—0,1 ccm) bei einem Fehler von 2,5%. Shun-ischi-Yoschimatsu und Yoshitaka-Uga [38] fällen das Kalium nach der Entfernung des Albumin oder nach der Veraschung von 0,1 ccm Blut als Kaliumkobaltihexanitrit. Nach der Lösung des Niederschlags in verdünnter Salpetersäure bestimmen sie das Kobalt kolorimetrisch mit Natriumsulfid und Dimethyl-Glyoxim bei Anwesenheit von Natriumazetat in ammoniakalischer Lösung.

Schließlich schlagen auch J. Fischer [39], E. M. Emmert [40] und S. N. Rosanow und W. A. Kasarinowa [41] eine kolorimetrische Mikrobestimmung vor. Diese Autoren halten jedoch die Methode mit Kobaltinitrit für weniger genau als die mit Chloroplatinsäure.

J. L. Steenkamp [42] verwendet die kolorimetrische Mikroanalyse auch für Bestimmungen verschiedener Elemente in Bodenauszügen, Wässern, Pflanzenaschen usw. Er fällt dabei das Kalium als Kaliumkobaltihexanitrit.

G. Jander und H. Faber [7] beschreiben eine Abänderung dieser Methode zur gasometrischen Bestimmung. Dabei mißt man den sich entwickelnden Stickstoff in einem besonderen Apparat. Schließlich bestimmt H. L. Kauffmann [43] sehr kleine Mengen von Kalium nephelometrisch, indem er das Kalium mit Natriumkobaltihexanitrit fällt. Diese Methode ist noch bis zu Verdünnungen von 2 : 1 000 000 anwendbar.

---

[36] Ztschr. analyt. Chem. **33**, 222 (1894).

[37] Biochem. Ztschr. **233**, 375 (1931). C. **1931**, II, 882.

[38] Tohoku J. Exp. Med. **19**, 156. C. **1934**, I, 1845.

[39] Biochem. Ztschr. **238**, 148 (1931). C. **1931**, II, 3020.

[40] J. Assoc. off. agricult. Chemistr. **14**, 573 (1931). C. **1932**, II, 1206.

[41] Ztschr. analyt. Chem. **96**, 26 (1934). C. **1934**, I, 2009.

[42] J. South African Chem. Inst. **13**, 64 (1930). A. Chem. Abstr. **25**, 3754 (1931).

[43] Chem. Analyst. **19**, N 4 (1930). C. **1930**, II, 1887.

W. F. Thrun [44] empfiehlt die Zugabe einer 1%igen Lösung von Aluminiumsulfat zum Waschwasser, um den feinkörnigen Niederschlag von Kaliumkobaltihexanitrit kompakter und leichter waschbar zu machen.

E. Rupp und A. Poggendorf [45] beschreiben die Herstellung des Reagens Natriumkobaltihexanitrit. Die Verfasser gehen dabei von einer Lösung von Kobaltnitrat in Eisessig und Wasser aus und fügen dann Natriumnitrit hinzu. Dann entfernen sie das Stickstoffoxyd, lassen das erhaltene Salz einige Zeit stehen, filtrieren, und zerreiben es dann in einem Mörser mit reinem wasserfreien Natriumsulfat. Das Produkt wird in einem Vakuumexsikator getrocknet. Es läßt sich lange ohne Veränderung in einer Flasche aus braunem Glas aufbewahren.

2. Bestimmungen mit Platinchlorwasserstoffsäure.

Die gravimetrische Bestimmung sehr kleiner Mengen von Kalium neben viel Natrium, wie sie von G. Fr. Smith und J. L. Gring [46] empfohlen wird, ist das Ergebnis einer langen Reihe von Untersuchungen, die von G. Fr. Smith und seinen Mitarbeitern durchgeführt wurden. Nach G. Fr. Smith trennt man das Kalium (etwa 2 mg) vom Natrium (etwa 1,5 g) indem man die Alkalichloride in Perchlorate überführt und dann das Kalium in alkoholischer Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure fällt. Das so erhaltene Kaliumsalz wird bei 360° getrocknet. Diese Art vermeidet jedes Mitreißen von Natrium und gestattet den Gebrauch des theoretisch richtigen Faktors bei der Berechnung der Analyse.

V. Crasu und V. Manole [47] schlagen eine kombinierte Kaliumbestimmung vor. Sie fällen das Kalium mit Natriumkobaltihexanitrit und bestimmen es dann nach der Wiederauflösung des Niederschlags als Chloroplatinat. Diese Methode ist zur Bestimmung des Kaliums in Mineralwässern und anderen Flüssigkeiten geeignet.

B. V. J. Cuvelier [48] führt die gravimetrische Bestimmung von

[44] Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 79 (1933). C. **1933**, I, 3983.
[45] Apoth. Ztg. **47**, 282 (1932). C. **1932**, I, 3205.
[46] Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3957 (1933). C. **1933**, II, 3731.
[47] Bulet. Societ. de Chim. Romania. **15**, 129 (1933). C. **1934**, II, 476.
[48] Naturwetensch. Tijdschr. **14**, 107 (1932). C. **1933**, I, 269.

Kaliummengen unter 0,2 mg in Mikrobechern von 2 ccm Fassungsvermögen durch und wäscht den Niederschlag durch Zentrifugieren. Der Fehler beträgt bei 0,05 mg Kalium 0,5%, bei 0,001 mg etwa 1,6%. Derselbe Autor empfiehlt zur Bestimmung von Kaliummengen zwischen 0,005 und 0,05 mg die kolorimetrische Methode, bei der das Chlorplatin- in Jodplatinsalz übergeführt wird.

Dieses Verfahren wird von C. F. Miller [49] zur Bestimmung von Kaliummengen von nicht mehr als 0,016 mg verwendet. Nach der Eindampfung wird der Rückstand in einer Porzellanschale kalziniert, dann in einem Tropfen Salzsäure aufgelöst, und schließlich mit einem Überschuß von Chloroplatinsäure versetzt. Das Chlorplatinsalz wird nun mit 90%igem Alkohol ausgewaschen, wieder in Wasser aufgelöst, und dann in Jodplatinsalz übergeführt. Volke Nydahl [50] verwendet diese Methode zur Kaliumbestimmung in Ackerböden. Burlingame Bullock und P. D. Kirk [51] empfehlen die volumetrische Mikrobestimmung. Dabei fällt man das Kalium als Chlorplatinsalz und reduziert dann in neutraler Lösung mit metallischem Magnesium. Nach dem Filtrieren titriert man in einem aliquoten Teil das Chlor des erhaltenen Kaliumchlorids mit einer Silbernitratlösung bei Anwesenheit von Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator.

Schließlich verweisen noch R. Strebinger und H. Holzer [52] auf eine neue Fehlerquelle bei der Kaliumbestimmung als Chlorplatinsalz. Sie liegt in der Anwesenheit von Aldehydspuren im Äthylalkohol, der zum Waschen benutzt wird, die dann eine teilweise Reduktion der Verbindung herbeiführen können.

3. Bestimmung mit Perchlorsäure.

E. Kahane [53] empfiehlt die Perchlorsäure sowohl als qualitatives Reagens, um das Kalium in sehr verdünnten Lösungen festzustellen, als auch zur quantitativen Bestimmung dieses Elements. In Anbetracht seines hohen Preises gibt der Autor ein zusammengesetztes Reagens an, das es ersetzen soll. [Eine Lösung von 75 g

[49] Chemist. Analyst. **20**, N 5, 8 (1931). C. **1931**, II, 2905.
[50] Kung. Landtbruks. Akad. Handl. Tidskr. **71**, 845. C. **1933**, I, 2300.
[51] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **7**, 178 (1935).
[52] Ztschr. analyt. Chem. **90**, 81 (1932). A. Chem. Abstr. **27**, 44 (1933).
[53] Bull. Soc. chim. France (4) **53**, 547 (1933). C. **1933**, II, 2708.

Perchlorsäure (d = 1,61), 67,5 g Ammoniumperchlorat und 1,0 g Kaliumperchlorat in 1 L Wasser.] Dieses Reagens fällt das Kalium bei einer Konzentration von 2,2‰.

Infolge seiner größeren Löslichkeit verglichen mit Kaliumkobaltihexanitrit und Kaliumplatinchlorid und wegen seines niedrigen Molekulargewichtes (138,6) ist das Kaliumperchlorat weniger für mikrochemische Bestimmungen geeignet. Trotzdem gibt A. Rosenberg [54] eine mikrovolumetrische Methode an, die der Kaliumbestimmung in biologischen Flüssigkeiten dienen soll. Das erhaltene Perchlorat wird in konz. Schwefelsäure aufgelöst, in der Wärme mit einer gestellten Titanchloridlösung versetzt, deren Überschuß mit einer Ferrichloridlösung, mit Kaliumrhodanid als Indikator, titriert wird. Das wird in einer Kohlendioxydatmosphäre durchgeführt.

Da auch die Makromethoden wertvolle Fingerzeige für die Mikrochemie geben können, bringen wir hier einige Arbeiten von allgemeiner Bedeutung.

H. B. van Valkenburgh und W. B. McDaniels [55] untersuchen die Löslichkeit der Perchlorate von Kalium, Natrium und Barium in Alkohol bei einer Temperatur von 20°. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß sich 98%iger Alkohol am besten zum Auswaschen des Niederschlags von Kaliumperchlorat eignet. Die Autoren empfehlen den Niederschlag bei einer Temperatur von 325° zu trocknen.

J. d'Ans und Th. Kanakowsky [56] geben eine vereinfachte gravimetrische Bestimmung an. Dabei bedienen sie sich eines Perchloratreagens, zu dessen Herstellung man 16 g Kaliumperchlorat in 606 g Wasser auflöst und dann noch 344,6 g Natriumperchlorat hinzufügt. Die Fällung wird bei einer Temperatur von 20° durchgeführt, der Fehler bewegt sich zwischen ± 0,05%. L. Semishon, M. Flanzy und M. Lamazon-Betbeder [57] verwenden die Bestimmung mit Perchlorsäure auch für Weine und Pflanzensäfte, nachdem sie die organischen Substanzen vorher zerstört haben.

---

[54] Ztschr. analyt. Chem. **90**, 103 (1932). A. Chem. Abstr. **27**, 44 (1933).

[55] J. Colo. Wys. Acad. Sci. **1**, N 2, 44 (1930). A. Chem. Abstr. **26**, 3454 (1932).

[56] Angew. Chem. **47**, 583 (1934). C. **1934**, II, 2422.

[57] Ann. Fals. Fraudes **23**, 517 (1930). C. **1931**, I, 1534.

M. Lenglen und Milhiet [58] untersuchen die Kaliumbestimmung in den Kunstdüngern und geben als eine Fehlerquelle die unvollständige Entfernung des vorhandenen Natriumperchlorats an, das von Kaliumperchlorat hartnäckig zurückgehalten wird. Die Autoren verwenden deshalb zum Waschen größere Mengen von 95%igem Alkohol, der mit Kaliumperchlorat gesättigt ist (170 mg im Liter).

4. Bestimmung mit Perrheniumsäure.

Diese Bestimmungsmethode, die von H. Tollert [59] für kleine Mengen von Kalium empfohlen wird, ist die gleiche wie die mit Perchlorsäure, aber sie hat den Vorteil, eine Verbindung von höherem Molekulargewicht zu liefern (289,4 gegen 138,6). Der Preis der Perrheniumsäure ist außerordentlich hoch, aber nach Tollert kann sie durch Destillation im Wasserstoffstrom quantitativ wiedergewonnen werden.

J. G. E. Druce [60] bewerkstelligt die Bestimmung, nach der Fällung von Kaliumperrheniat, volumetrisch, indem er mit Silbernitrat bei Anwesenheit von Kaliumchromat als Indikator titriert.

5. Bestimmung mit Zirkonsulfat.

Nach N. A. Yajnik und G. L. Tandon [61] kann dieses Verfahren zu einer gravimetrischen Bestimmung von Kalium neben Natrium und Lithium benutzt werden. Nach Ansicht dieser Autoren ist diese Bestimmung mit den Sulfaten ebenso genau, wie die mit Perchlorsäure und Natriumkobaltihexanitrit.

R. D. Reed und J. R. Withrow [62] übertragen diese Methode auf eine nephelometrische Bestimmung.

---

[58] Ann. Fals. Fraudes **26**, N 297—298, 469 (1933). Chim. et Ind. **32**, N I, 45 (1934).

[59] Naturwiss. **18**, 849 (1930). C. **1930**, II, 3176. Ztschr. anorg. Chem. **204**, 140 (1932). C. **1932**, II, 2211.

[60] Chem. News **145**, 186 (1932). A. Chem. Abstr. **27**, 44 (1933).

[61] Journ. Ind. Chem. Soc. **7**, 287 (1930). C. **1930**, II, 3444.

[62] Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2666 (1930). C. **1930**, II, 2676.

6. Bestimmung mit Weinsäure und weinsauren Salzen.

C. Candea und L. J. Saucine [63] empfehlen zur Feststellung des Kaliums den Gebrauch von Weinsäure bei Anwesenheit von Natriumacetat, nachdem man Magnesium und Ammonium entfernt hat. Bei einem Gehalt von 1 mg Kalium bilden sich nadelförmige Kristalle. Schon K. Scheringa [64] weist auf Natriumhydrotartrat als Reagens auf Kalium hin. Bei Anwesenheit von Natriumhydroxyd und Natriumacetat reagiert Kalium augenblicklich.

A. Bolliger [65] veröffentlicht eine Mikrobestimmung des Kaliums für biologische Flüssigkeiten; bei derselben wird die Trennung als Perchlorat vorgenommen, denn die organische Substanz wird durch Digerieren mit Perchlorsäure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd zerstört. Das Kaliumperchlorat wird dann in ein saures Tartrat verwandelt und mit einer 0,01 n-Natriumhydroxydlösung bei Anwesenheit von Methylrot und Methylenblau als Indikatoren titriert.

Andere Veröffentlichungen über diese Bestimmungsmethoden beziehen sich auf Mengen von Zehntel-Grammen. Wir verweisen auf die Arbeiten von Kunz [66], der nach der Entfernung von Barium, Calcium, Strontium und Magnesium, das Kalium quantitativ mit Magnesiumbitartrat fällt. Der Autor empfiehlt als Reagens zur Trennung von Kalium und Natrium Anilinbitartrat.

7. Feststellung und Bestimmmung mit organischen Reagenzien.

N. S. Poluektoff [67] beschreibt eine neue Reaktion durch Anwendung von Hexanitrodiphenylamin, das mit Kalium ein rotgefärbtes Salz bildet. Diese Reaktion ist charakteristisch für Kalium,

[63] Bull. Sc. Ec. Polytechn. Timisoara **5**, 111 (1933). Chim. et Ind. **32**, 545 (1934).

[64] Chem. Weekblad **30**, 598 (1933). Ann. Chim. analyt. et Chim. appliq. **16**, 227 (1934).

[65] Australian J. Exper. Biol. Med. **12**, N 2, 75 (1934). Chim. et Ind. **32**, 1303 (1934).

[66] Helv. Chim. Acta **16**, 3, 259 (1933). C. **1933**, I, 1975, 3108.

[67] Mikrochemie **14** (N. F. 8), 265 (1934). C. **1934**, II, 476.

jedoch verhalten sich Rubidium und Caesium ebenso. Ammonium reagiert erst bei großer Konzentration. Die Empfindlichkeitsgrenze dieser Reaktion liegt bei 3 γ Kalium; die Verdünnungsgrenze ist 1 : 10.000; bei Anwesenheit von Natrium: 3,3 γ Kalium (K : Na = 1 : 180); bei Gegenwart von Lithium: 3 γ Kalium (K : Li = 1 : 130).

Gen. Chem. und Pharm. C. Ltd. Sudbury [68] empfehlen ein besonderes Reagens zur Feststellung und Bestimmung kleiner Mengen Kalium. Es besteht aus einer Lösung von α-Nitroso-β-Naphthol in Wasser, das mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht ist und einem Überschuß des Natriumsalzes, der 5-Nitro-6-chlortoluol-3-Sulfonsäure. Das Reagens bildet mit Kalium einen Niederschlag von glänzenden unlöslichen Blättchen.

Y. Volmar und M. Leber [69] verweisen auf die Picrolonsäure als auf ein Reagens für die Alkali- und Erdalkalimetalle, und ferner auf die Pikrinsäure [70], mit der man einen Niederschlag von Kaliumpikrat erhält.

A. Sinka [71] begründet eine neue Methode zur Trennung von Lithium, von Kalium und Natrium. Dabei verwendet er Dioxan, das mit Kalium und Natrium gänzlich unlösliche Salze bildet.

H. Bennet-Brown und A. T. Shohl [72] benutzen Benzidinsulfat zur Bestimmung von Natrium und Kalium in organischen Flüssigkeiten nach der Entfernung der anderen Elemente.

E. R. Caley [73] verwendet Pikrinsäure zur qualitativen Analyse, wobei er von den Chloriden ausgeht. Eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure fällt Kalium noch bei einer Verdünnung von 1 : 1250. Die Reaktion ist also sehr empfindlich, doch wird der Wert des Reagens durch die Tatsache, daß die Anwesenheit von Natrium stört, sehr herabgesetzt. Es kann auch zur kolorimetrischen Bestimmung verwendet werden, nachdem man den Niederschlag durch

[68] Chem. Age **26**, 456 (1932). C. **1932**, II, 410.

[69] J. Pharm. Chim. (VIII) **17**, 366 (1933). C. **1933**, II, 253.

[70] Y. Volmar u. M. Leber, J. Pharm. Chim. (8) **17**, 427 (1933). C. **1933**, II, 2426.

[71] Ztschr. analyt. Chem. **80**, 430 (1930). C. **1930**, II, 1255.

[72] J. Biol. Chemistry **91**, 745 (1931). C. **1933**, I, 3749.

[73] Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 953 (1930) und **53**, 539 (1931). C. **1930**, I, 3580 und **1931**, I, 2788.

einen Glasfilter filtriert, gut ausgewaschen und in Wasser wieder aufgelöst hat. A. Bolliger [74] titriert im Kaliumpikrat die Pikrinsäure nach Auflösung in heißem Wasser mit einer 0,001 n-Methylenblaulösung.

8. Feststellung und Bestimmung mit physikalisch-chemischen Methoden.

Die meisten Arbeiten beschäftigen sich mit spektroskopischen Methoden, welche die Auffindung und Bestimmung von überaus kleinen Mengen Kalium gestatten und sowohl für anorganische als auch organische Stoffe verwendbar sind. H. Lucas [75] benützt die Spektralanalyse zur Bestimmung der Alkalimetalle im allgemeinen. R. Bossuet [76] benutzt dieses Verfahren zur Auffindung von Kaliumspuren (0,015 mg) und bedient sich eines Stabes aus Magnesiumpyrophosphat als Träger und des Acetylens als Lichtquelle.

W. H. Jansen und J. Heyes [77] verwenden die Spektralanalyse für anorganische und biologische Stoffe. Die Ionenkonzentration wird durch Interpolation nach photometrischer Berechnung der Spektrallinien gefunden. Zusammen mit C. Richter [78] gebrauchen diese Autoren die Spektralanalyse zur Bestimmung der Alkali- und Erdalkalimetalle, und zur Natriumbestimmung im Blutserum.

G. v. Hevesy und J. C. Carvert [79] bestimmen mit der röntgenspektroskopischen Methode Kalium in Bodenauszügen.

H. Waelsch und S. Kittel [80] benutzen zur Untersuchung über die Zusammensetzung des Blutes die Messung der Wanderung von Alkalisalzen in der Fürth'schen Hochspannungsapparatur, vor allem zur Bestimmung der Verbindungsform des Kaliums mit anderen Bestandteilen des Serums. Bei p_H 4 geht das Kalium zur Anode und das Albumin zur Kathode.

H. Graven [81] benutzt die Radioaktivität des Kaliums zu seiner

---

[74] J. Biol. Chimistry **107**, 229 (1934). A. Chem. Abstr. **29**, 1031 (1935).
[75] Physikal. Ztschr. **31**, 803 (1930). C. **1930**, II, 2922.
[76] Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 681 (1932). C. **1932**, II, 1480.
[77] Ztschr. physiol. Chem. **211**, 75 (1932). C. **1933**, I, 269.
[78] Journ. phys. Chem., Abt. A, **168**, 267 (1934). C. **1934**, II, 2562.
[79] Naturwiss. **18**, 529 (1930). C. **1930**, II, 295.
[80] Kolloid-Ztschr. **66**, 200 (1934). C. **1934**, I, 2776.
[81] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. II, **139**, 181 (1930). C. **1931**, I, 2645.

Bestimmung in Mineralen, unter Verwendung der Messungen der Radioaktivität. R. EHRENBERG [82] begründet eine radiometrische Mikroanalyse des Kaliums, indem er es zuerst als Kaliumkobaltihexanitrit trennt. Schließlich verwandte V. MAYER [83] den Polarograph von HEYROWSKI zur Bestimmung der Alkalimetalle. Leider jedoch gestattet dieser äußerst empfindliche Apparat nicht die Trennung von Natrium und Kalium.

[82] Mikrochemie, PREGL-Festschrift, S. 61 (1929). C. **1930**, I, 1180.
[83] Ztschr. analyt. Chem. **92**, 321 (1933). C. **1933**, I, 3746.

ERGÄNZUNG

zur Arbeit: „Über die Verwendung von Styrylfarbstoffen in der qualitativen Mikroanalyse" von P. KRUMHOLZ und E. KRUMHOLZ. (Mikrochemie **19**, 47 [1935].)

In der oben genannten Arbeit fehlt auf S. 51 unten die Angabe über die zum Zinknachweis verwendeten Reagenzien. Diese lautet:

1. Gesättigte alkoholische Lösung von p-Dimethylaminostyryl-β-Naphthothiazol-Jodmethylat.
2. 2-n-Salzsäure, mit Oxalsäure gesättigt.
3. 20%ige Kaliumrhodanidlösung.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Microchemical Club, London.

The third Annual General Meeting of the Club was held on March 14th 1936 in the Plant Physiology Department of the Imperial College of Science and Technology, London. The Officers and Committee for 1936/37 were elected as follows:

Hon. Secretary S. J. Folley (National Institute for Research in Dairying, Shinfield, Nr. Reading).

Hon. Treasurer L. H. N. Cooper (Marine Biological Laboratory, Citadel Hill, Plymouth).

Hon. Librarian Isabel H. Hadfield (National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex).

Committee: N. G. Heatley, P. Lewis-Dale, Janet W. Matthews, J. R. P. O'Brien, C. H. Price.

At the fifth Ordinary Meeting of the Club which followed immediately upon the Annual General Meeting the following communications were read.

P. Lewis-Dale. "Application of microchemical methods to the commercial analysis of coal."

G. A. D. Haslewood (introduced by E. J. King). "A reaction adaptable to the volumetric estimation of silver chloride."

"When glacial acetic acid (4 cc.) was added to a solution of silver chloride (2.5 mg.) in 0.2 N sodium thiosulphate (1 cc.), there was formed an amorphous precipitate which rapidly became crystalline as fine needles. The dried precipitate contained water. Analysis gave: Silver, 35.0%; sodium, 12.2%; and "S_2O_3", 48.0% (determined by treatment with iodine and back-titration with 0.005 N sodium thiosulphate). The crystalline compound is almost certainly the substance $Na_5Ag_3(S_2O_3)_4 \cdot 2\,H_2O$.

[Ag = 35.1, Na = 12.4, "S_2O_3" = 48.5%]. See Bassett & Lemon, J. C. S. **1933**, 1423.

The mother liquor contained very small amounts (approx. 0.3 mg./100 cc. as AgCl) of silver. The crystalline precipitate (washed with glacial acetic acid) from known amounts of silver chloride gave good recovery figures when dissolved in 0.01 N iodine, and back-titrated with 0.005 N sodium thiosulphate. The reaction should be applicable to the volumetric estimation of silver chloride, alone, or in mixtures. The author gratefully acknowledges the helpful advice of Mr. H. Terrey of University College, London."

A lecture was then delivered by Dr. C. Ainsworth Mitchell on "The microchemical examination of inks on documents". The meeting concluded with a sincere vote of thanks to Dr. Ainsworth Mitchell for his fascinating lecture. Luncheon was then taken in the Imperial College Union.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien. XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKY und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.
Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.
Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.
Leiter des organisch-mikrochemischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.
Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.
Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Von JOSEF LINDNER, Dr. phil., o.-ö. Professor an der Universität Innsbruck. Verlag Chemie, Berlin, 1935. Preis geb. RM 20,—.

In diesem Buche bringt der Autor eine klare und übersichtliche Zusammenfassung von Ergebnissen und Erfahrungen, die aus einer, sich über ein Jahrzehnt erstreckende Untersuchung auf dem Gebiete der Elementaranalyse hervorgegangen sind. Der erste Teil des Buches, welcher 200 Seiten umfaßt, bringt ausführlich die gesamten Fehlerquellen, welche bei der Elementaranalyse des Kohlenstoffes und Wasserstoffes auftreten können; alle in Verwendung kommenden Materialien werden eingehendst besprochen. Es ist geradezu erstaunlich, mit welcher Gründlichkeit dieses Gebiet bearbeitet wurde und wieviel Wissenswertes sich für den Analytiker aus diesen Untersuchungen ergibt.

Der zweite und dritte Teil des Buches, welche zusammen 160 Seiten umfassen, bringt die vom Autor erstmalig ausgearbeitete Bestimmung des Kohlendioxydes und des Wassers auf maßanalytischem Wege in eingehender Darstellung; 27 übersichtliche Abbildungen sind diesem Abschnitte eingefügt.

Das Buch weist den Weg zur fehlerfreien Durchführung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung auf maßanalytischem Wege und behandelt dieses Gebiet in so eingehender Weise, wie dies bisher noch nie geschehen ist. Es wäre jedoch verfehlt, wollte man diesen Zweck allein ins Auge fassen; die mannigfachen Erfahrungen, die Neuerungen auf dem Gebiete der Methode und des Apparatewesens, die hier wiedergegeben sind, werden sich auch bei anderen, vor allem mikrochemischen Arbeiten sinngemäß verwerten lassen. Dadurch wird das Buch über seinen ursprünglichen Zweck hinaus zu einem wertvollen Hilfsmittel für jeden Analytiker, für den Mikroanalytiker ist es kaum entbehrlich.

A. FRIEDRICH.

Lehrbuch der organischen Chemie. Von A. F. HOLLEMAN. 20., umgearbeitete und vermehrte Auflage von FRIEDRICH RICHTER. Mit 78 Figuren, 546 Seiten. 1935. Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin und Leipzig. Preis geb. RM 14,—.

Wenn ein Buch in der 20. Auflage erscheint, so spricht schon dieser Umstand für dessen überragende Bedeutung und Beliebtheit. Mit diesem äußeren Erfolg hat auch der innere Wert des Lehrbuches von HOLLEMAN Schritt gehalten. Wie in früheren Auflagen, ist auch in dieser das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, an der Hand der theoretischen Grundlagen der organischen Chemie in strenger Beweisführung den systematischen Aufbau des Gebietes zu bringen. Bei kritischer Bewertung der Methoden der Konstitutionsermittlung wird eine strenge Ableitung der Strukturformeln gegeben.

Unter der Hand des verdienstvollen Beilstein-Schriftleiters RICHTER wurde das Lehrbuch unter Vermeidung von Einzelheiten sorgfältig auf den neuesten

Stand ergänzt. Umgearbeitet oder neubearbeitet wurde eine Reihe von Abschnitten, von denen besonders die Kohlenhydrate, alkoholische Gärung, Sterine, Vitamine, Blut- und Blattfarbstoffe hervorgehoben seien. Trotzdem hat der Umfang nicht wesentlich zugenommen und der Preis konnte sogar verbilligt werden. Wertvoll erscheinen auch kurze biographische Hinweise auf große Forscher.

Im Kapitel Analyse organischer Verbindungen werden außer der PREGLschen Mikromethodik der Elementaranalyse auch die Halbmikromethoden von TER MEULEN erwähnt, die auch von weniger Geübten leicht erlernt werden können.

Das Lehrbuch von HOLLEMAN ist bei Lehrenden und Lernenden so allgemein bekannt und eingeführt, daß es keiner weiteren Empfehlung bedarf.

L. SCHMID.

Die quantitative organische Mikroanalyse. Von FRITZ PREGL, 4., neubearb. Auflage v. HUBERT ROTH. XIII, 328 S. gr.-8° mit 72 Abb. Julius Springer, Berlin. 1935. Preis brosch. RM 24,—, geb. RM 26,—.

Am 13. Dezember 1930 starb FRITZ PREGL, der Begründer der organischen Mikroanalyse. Seine Erfahrungen hatte er 1917 in der ersten Auflage seines klassisch gewordenen Buches bekannt gegeben. Damals und in der zweiten Auflage gab PREGL nur Methoden bekannt, die er selbst oder mit seinen Mitarbeitern ausgearbeitet hatte. In der dritten Auflage, 1930, begann er auch einzelne von ihm überprüfte Verfahren anderer Forscher aufzunehmen. Der Wunsch, alle wirklich brauchbaren Verfahren zusammenzustellen, wurde immer dringender. Daher entstanden die Übersichtsreferate und Monographien aus dem Gesamtgebiet der Mikrochemie in der Zeitschrift „Mikrochemie", die Sammlung von C. WEYGAND, 1931, und das Büchlein von A. FRIEDRICH (1933)[1].

HUBERT ROTH, der Leiter des analytischen Laboratoriums am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung in Heidelberg (Direktor R. KUHN) und früherer Schüler von F. PREGL, hat es im Auftrag des Verlages Julius Springer unternommen, das Buch von FRITZ PREGL weiterzuführen. In der 4. Auflage sind die von FR. PREGL und seiner Schule ausgebildeten Methoden nahezu unverändert erhalten. Einige historische Ausführungen sind gekürzt, die Angaben über die Reinigung kleiner Substanzmengen weggelassen, um Raum zu schaffen für eine Beschreibung der Waagen von W. KUHLMANN und P. BUNGE, sowie der neuaufgenommenen Verfahren anderer Mikroanalytiker. Es sind nur Arbeiten berücksichtigt, die von H. ROTH überprüft wurden und sich in der Praxis schon längere Zeit bewährt haben. In der Beschreibung wird auch darauf hingewiesen, wo die jeweilige Methode noch einer Verbesserung bedarf, und wo man mit Unsicherheiten des Verfahrens zu rechnen hat. Der

[1] C. WEYGAND, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig. 1931.

A. FRIEDRICH, Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. F. Deuticke, Wien und Leipzig. 1933.

Grundtendenz des PREGL'schen Werkes entsprechend, soll es jedem an Hand des Buches möglich sein, die Mikroanalyse zu erlernen, oder sich darin weiter zu bilden. Über die PREGL'schen Verfahren ist in dieser Zeitschrift nichts Neues zu sagen, sie sind Allgemeingut. Folgende Bestimmungsmethoden sind neu aufgenommen: Die alkalimetrische Bestimmung von Chlor und Brom nach M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK und L. MOSER und R. MIKSCH; die Titration von Jod als Jodat nach TH. LEIPERT; die maßanalytische Bestimmung des Schwefels in Gegenwart von Stickstoff und Halogen nach A. FRIEDRICH und O. WATZLAWECK; die Bestimmung von Barium und Phosphor von H. ROTH, sowie von Stickstoff und Quecksilber nach F. HERNLER mit je einer Einwage; die direkte Äquivalentgewichtsbestimmung nach H. ROTH; die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach L. TSCHUGAEFF-ZEREWITINOFF; die Titration von Aminosäuren nach W. GRASSMANN und W. HEYDE, die maßanalytische Bestimmung von Alkoxyl-, Alkylimid- und S-Methylgruppen nach H. LIEB, F. VIEBÖCK und C. BRECHER, W. KÜSTER und W. MAAG, A. FRIEDRICH; eine vereinfachte Bestimmung von Acetyl-(Benzoyl-)Gruppen nach R. KUHN und H. ROTH, und von C-Methylgruppen als Essigsäure nach R. KUHN und H. ROTH; die Bestimmung von an Sauerstoff und Kohlenstoff gebundenen Isopropylidengruppen als Aceton nach R. KUHN und H. ROTH; die katalytische Mikrohydrierung nach R. KUHN und E. F. MÖLLER; die lichtelektrische Messung der Absorptionsspektren nach der Methode von R. W. POHL; die Mikro-Molekularrefraktion mit dem ZEISS'schen Refraktometer von R. ABBE; die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung durch isotherme Destillation von G. BARGER; die Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop nach W. KOFLER und H. HILBCK, und die Siedepunktsbestimmung mit kleinsten Substanzmengen nach A. SCHLEIERMACHER.

Es wird Aufgabe aller Mikroanalytiker sein, die hier angegebenen Verfahren immer wieder zu erproben und nur wenn nötig, weiter auszubauen, damit man dem Ziel, einheitliche Mikromethoden zu schaffen, näher kommt. Das Buch von PREGL hat dazu den Grundstein gelegt, immer mehr Forscher sind am Werk. Die vierte Auflage versucht den Geist PREGLS wach zu halten. Möge das Buch weiter eine der Sammelstellen aller zeitbeständigen mikroanalytischen Erfahrungen des organischen Chemikers bleiben.

B. FLASCHENTRÄGER, Zürich.

Zellwolle, Kunstspinnfasern; ihre Herstellung, Verarbeitung und Verwertung. Von Dr. H. G. BODENBENDER. Unter Mitarbeit namhafter Fachgenossen. Mit 212 Abbild. und 23 Tab. XVI, 480 S. Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender, Berlin-Steglitz. 1936. Preis in Leinwand geb. RM 18,—.

Der Verf. behandelt im vorliegenden interessanten und zeitgemäßen Buche, das sich nicht nur an Chemiker, sondern gleichzeitig auch an alle Verarbeiter des neuen Textilrohstoffes wendet, die Zellwolle, diese in erster Reihe in Deutschland eingeführte neue Textilfaser, ausführlich. Er schildert die geschichtliche Entwicklung, weiterhin die chemische Darstellung der verschiedenen Zellwollarten, die sich untereinander ähnlich unterscheiden wie die ihnen zugrundeliegenden Kunstseiden. An diesen für die Chemiker wichtigsten Abschnitt

schließen dann weitere Abschnitte an, die die Verarbeitung der neuen Faser in der Spinnerei, in der Weberei, Wirkerei sowie die Veredlung der Erzeugnisse dieser Industrieen behandeln. Weitere Abschnitte sind der Besprechung der Verwendung der mit Hilfe der neuen Faser hergestellten Fertigwaren, dem Verhalten der Zellwollstoffe im Gebrauch und der Erörterung der wirtschaftlichen Fragen gewidmet. Den Abschluß bildet eine Literatur- und Patentübersicht des besprochenen Gebietes.

Wie schon diese kurze Übersicht zeigt, stellt vorliegendes Werk, da die Zellwolle auf allen Gebieten der Textilindustrie Anwendung finden soll und zweifellos auch finden wird, ein „aktuelles Kompendium der Textilindustrie" dar, wie dies auch der Verf. betont. Das Werk wird zweifellos seinen Zweck, die Aufmerksamkeit nicht nur der Chemiker und Techniker, sondern auch die aller auf den verschiedenen Gebieten der Textilindustrie Tätigen, auf die neue aussichtsreiche und von der Einfuhr unabhängige Faser hinzulenken, voll erfüllen. Es wird für die Erzeuger und Verarbeiter dieser Faser ein wertvoller Ratgeber sein. Das anregende Buch wird aber vielleicht auch manchen Mikrochemiker dazu veranlassen, den neuen viel versprechenden Textilrohstoff mikrochemisch zu untersuchen. J. POLLAK.

Deutscher Färberkalender für das Jahr 1936. 45. Jahrg. Herausgegeben von der Redaktion der Deutschen Färber-Zeitung. Verlag Deutscher Färberkalender, Fanz Eder, Wittenberg (Bez. Halle). Preis Ganzleinen 5 RM, Ganzleder 8 RM.

Der vorliegende 45. Jahrgang ist seiner Vorgänger würdig. Er enthält eine große Reihe für den Färber und auch für die sonstigen Verarbeiter der Textilfasern interessante Artikel. Von diesen seien hier nur die Ausführungen ELÖDS über die Theorie und Praxis der sauren Wollfärbungen, ferner die Besprechung der Chemie der Mottenmittel, die praktischen Winke über Strumpffärberei, die Ausführungen über das Knitterfestmachen von Textilien sowie der Artikel über produktive und unproduktive Arbeit bei der Arbeitszeitermittlung in der Wollfärberei erwähnt. Durch das Hervorheben dieser Artikel soll die Bedeutung der zahlreichen anderen, nicht namentlich aufgezählten, wertvollen Beiträge nicht herabgesetzt werden. — An den wissenschaftlich-technischen Teil schließen sich dann Tabellen über die neuen Erzeugnisse der Farbstoff-Fabriken und über den Nachweis und die Erkennung der Farbstoffe auf der Faser an. Dann folgt ein alphabetisches Verzeichnis der deutschen Kunstseiden- und Zellwollfabrikate und eines der Färbereischulen. Tabellen über die gebräuchlichen Chemikalien, eine Logarithmentafel und weitere wissenswerte Angaben bilden den Abschluß. Der schön ausgestattete Kalender wird zweifellos den in der Färberei sowie auf den Nachbargebieten Tätigen viele wertvolle Anregungen und vielfach auch eine Erweiterung des Gesichtskreises geben. J. POLLAK.

VARIA.

Societas microchemica Č. S. R. Die konstituierende Versammlung der „Societas microchemica Č. S. R." wird Samstag, den 25. April 1936, in Prag stattfinden.

Österreichische Mikrochemische Gesellschaft. Die konstituierende Versammlung der „Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft" wird Montag, den 27. April 1936, im großen Hörsaal des II. Chemischen Institutes der Universität Wien (IX., Währingerstraße 38) abgehalten.

Dozent Dr. Fritz Feigl wurde von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Karls-Universität in Prag eingeladen, einen Vortrag über sein Arbeitsgebiet (Tüpfelanalyse und katalytische Reaktionen der Mikrochemie) zu halten. Der Vortrag ist für anfangs Mai in Aussicht genommen.

Prof. Dr. C. J. van Nieuwenburg, Delft, wurde von der „Societas microchemica Č. S. R." sowie von der „Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft" eingeladen, im Anschluß an die konstituierenden Versammlungen am 25., bzw. 27. April 1936 einen Vortrag zu halten. Prof. Dr. C. J. VAN NIEUWENBURG hat als Thema seiner Vorträge gewählt: *„Warum und wann Mikrochemie?"*

Prof. Dr. Hans Molisch wurde von der Amerikanischen Gesellschaft der Pflanzenphysiologen zum korrespondierenden Mitglied gewählt.

Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Alfred Stock, Direktor des Chemischen Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe, wurde zum Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft ernannt.

Dr. Conrad Weygand, Oberassistent am Chemischen Laboratorium in Leipzig, wurde zum nichtbeamteten a.-o. Professor ernannt.